

**PATENT OFFICE OF THE REPUBLIC OF POLAND**

[State emblem]

**CERTIFICATE**

AMMONO Sp. z o.o.

Warszawa, Poland

NICHIA CORPORATION

Tokushima-Ken, Japan

filed with the Patent Office of the Republic of Poland on 26<sup>th</sup> October, 2001 an application for granting a patent for the invention entitled:

“Substrate for epitaxy”.

The description of the invention, the claims and drawings attached to this certificate are the true copies of the documents filed along with the application on 26<sup>th</sup> October 2001.

The application was filed under number P-350375.

Warsaw, 4<sup>th</sup> November, 2002

under authorization of The President

[illegible signature]

Jowita Mazur, M.A.  
Officer in charge

### Substrate for epitaxy

The invention relates to a substrate for an epitaxy, especially for preparation of nitride semiconductor layers.

Nitride-based opto-electronic devices are usually manufactured on sapphire or  
5 silicon carbide substrates, differing from the thereafter deposited nitride layers (i.e. heteroepitaxy). In the most commonly used MOCVD method GaN depositing is carried out from ammonia and organometallic compounds from the gaseous phase, and the growth rates attained make it impossible to obtain a bulk layer. Use of a buffer layer reduces surface dislocation density, but not more than to about  $10^8/\text{cm}^2$ . A different method has  
10 been proposed for the manufacturing of bulk monocrystalline gallium nitride, comprising an epitaxial depositing using halides in the gaseous phase (HVPE) [„Optical patterning of GaN films” M.K.Kelly, O.Ambacher, Appl. Phys. Lett. 69 (12) (1996) and „Fabrication of thin-film InGaN light-emitting diode membranes” W.S.Wrong, T. Sands, Appl. Phys. Lett. 75 (10) (1999)]. The method allows manufacturing of GaN substrates of 2 inches in  
15 diameter, but the quality is insufficient for application in laser diodes, because the dislocation (defect) density still remains in the  $10^7$  to  $10^9/\text{cm}^2$  range. Recently, dislocation density decrease is attained by using a lateral epitaxial growth method (ELOG). In this method, a GaN layer is first grown on the sapphire substrate at which  $\text{SiO}_2$  layer is deposited in the form of strips or a lattice. Such substrate may then be used for a lateral  
20 GaN growing, reducing the dislocation density to about  $10^7/\text{cm}^2$ . The growth of a gallium nitride and other Group XIII (IUPAC 1989) bulk crystals is extremely difficult. Standard methods of crystallization from melt and sublimation methods are not applicable because of the decomposition of the nitrides into metals and  $\text{N}_2$ . In the HNP method [„Prospects for high-pressure crystal growth of III-V nitrides” S.Porowski *et al.*, Inst. Phys. Conf. Series, 137, 369 (1998)] the decomposition is inhibited by applying a nitrogen atmosphere under  
25 the high pressure. The growth of crystals is carried out in molten gallium, i.e. in the liquid phase, resulting in the production of GaN platelets about 10 mm in size. Sufficient solubility of nitrogen in gallium requires temperatures of about  $1500^\circ\text{C}$  and nitrogen pressures of the order of 1500 MPa.

In another known method, the supercritical ammonia was proposed to lower the temperature and decrease the pressure during the growth process. It was shown in particular that it is possible to obtain the crystalline gallium nitride by a synthesis from gallium and ammonia, provided that the latter contains gallium metal amides ( $\text{KNH}_2$  or  $\text{LiNH}_2$ ). The processes were conducted at temperatures of up to  $550^\circ\text{C}$  and under the pressure of 500 MPa, yielding crystals about  $5\text{ }\mu\text{m}$  in size [„AMMONO method of BN, AlN, and GaN synthesis and crystal growth” R.Dwiliński *et al.*, Proc. EGW-3, Warsaw, June 22-24, 1998, MRS Internet Journal of Nitride Semiconductor Research, <http://nsr.mij.mrs.org/3/25>]. Use of a supercritical ammonia also allowed the recrystallization of gallium nitride within the feedstock consisting of a fine-crystalline GaN [„Crystal Growth of gallium nitride in supercritical ammonia” J.W.Kolis *et al.*, J. Cryst. Growth 222, 431-434 (2001)]. The recrystallization was made possible by an introduction of amide ( $\text{KNH}_2$ ) into the supercritical ammonia, along with a small quantity of a halide (KI). Processes conducted at  $400^\circ\text{C}$  and 340 MPa gave GaN crystals about 0.5 mm in size. However, no chemical transport processes were observed in the supercritical solution, in particular no growth on seeds.

The lifetime of optical semiconductor devices depends primarily on crystalline quality of the optically active layers, and especially on a surface dislocation density. In case of GaN based laser diodes, it is beneficial to lower dislocation density in the GaN substrate layer to less than  $10^6/\text{cm}^2$ , and this is extremely difficult in the methods used so far. Hence, the main aim of this invention was to provide a substrate for an epitaxy having the quality allowing its use in opto-electronics and electronics.

The objective was reached by developing a substrate for epitaxy according to the present invention.

A substrate for epitaxy, especially for nitride semiconductor layers, according to the invention is characterized in that it is crystallized on the surface of a seed crystal as a layer of a gallium-containing bulk monocrystalline nitride and optionally one or more elements of Group XIII (IUPAC 1989), having a surface area greater than  $2\text{ cm}^2$  and a dislocation

density less than  $10^6 / \text{cm}^2$  and containing elements of Group I (IUPAC 1989), i.e. alkali metals, in the amount higher than about 0.1 ppm.

According to the invention the substrate for epitaxy contains elements of Group XVII (IUPAC 1989), i.e. halogens, in an amount not exceeding about 0.1 ppm.

5 The substrate for epitaxy according to the invention has a volume greater than  $0.05 \text{ cm}^3$ .

A half width of an X-ray rocking curve from the (0002) plane is less than 600 arcsec in the substrate for an epitaxy according to the invention.

The substrate for an epitaxy according to the invention has a general formula  
10  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x-y}\text{In}_y\text{N}$ , where  $0 \leq x < 1$ ,  $0 \leq y < 1$ , and  $0 \leq x+y < 1$ ; preferably  $0 \leq x < 0.5$ ,  $0 \leq y < 0.5$ , and  $0 \leq x+y < 0.5$ .

The substrate for an epitaxy according to the invention contains also elements such as Ti, Fe, Co, Cr and Ni.

It additionally contains dopants of donor and/or acceptor and/or magnetic type in  
15 concentrations from  $10^{17} / \text{cm}^3$  to  $10^{21} / \text{cm}^3$ .

The substrate for an epitaxy according to the invention is crystallized on the surface of a seed crystal with at least a crystalline layer of a gallium-containing nitride and optionally other elements of Group XIII (IUPAC 1989), with a dislocation density less than  $10^6 / \text{cm}^2$ .

20 In the substrate for an epitaxy according to the invention a defects density is close to  $10^4 / \text{cm}^2$  and at the same time a half-width of an X-ray rocking curve from (0002) plane is below 60 arcsec in a preferred embodiment.

The substrate for an epitaxy according to the invention is obtained by a process involving dissolution of a gallium-containing feedstock in a supercritical solvent and  
25 crystallization of a gallium-containing nitride on a surface of seed crystal, at a temperature higher and/or pressure lower than in the dissolution process.

The substrate according to the present invention is characterized in that the supercritical solvent used for obtaining the same contains  $\text{NH}_3$  and/or its derivatives, and includes ions of elements of Group I (IUPAC 1989) - at least potassium ions, the feedstock

consists essentially of a gallium-containing nitride and/or its precursors, selected from a group including azides, imides, amido-imides, amides, hydrides, gallium-containing metal compounds and alloys, as well as metallic gallium.

The substrate according to the present invention is characterized in that in the course of obtaining the same, crystallization of the gallium-containing nitride takes place in an autoclave, at temperatures from 100°C to 800°C and at pressures from 10 MPa to 1000 MPa and a molar ratio of alkali metal ions to the remaining components of the supercritical solvent ranges from 1:200 to 1:2.

The substrate for an epitaxy according to the present invention is obtained from a supercritical solution comprising at least  $\text{NH}_3$  or its derivatives and one or more complex compounds having in their composition at least elements of Group XIII (IUPAC 1989) and  $\text{NH}_3$  and/or its derivatives.

The invention is illustrated on a Drawing, wherein Fig. 1 shows a dependence of GaN solubility in a potassium amide-containing supercritical ammonia (at a molar ratio of  $\text{KNH}_2:\text{NH}_3=0.07$ ) on pressure at  $T=400^\circ\text{C}$  and  $T=500^\circ\text{C}$ , Fig. 2 shows a fluorescence microscope view of a fracture of a substrate for an epitaxy according to the invention, Fig. 3a presents SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy) profiles of a sample of substrate for an epitaxy according to the invention with a high Group I (IUPAC 1998) metals content, while Fig. 3b shows comparative SIMS profiles of a gallium nitride sample obtained by the HVPE method and having a very low content of Group I (IUPAC 1998) metals, Fig. 4 presents an X-ray rocking curve from (0002) plane for a substrate for an epitaxy according to the invention, Fig. 5 shows a change in temperature inside the autoclave with time at  $p = \text{const}$  in Example I, Fig. 6 presents a change in pressure with time inside the autoclave at  $T = \text{const}$  in Example II, Fig. 7 presents change in temperature with time in the autoclave at a constant volume in Example III, Fig. 8 presents a change in temperature with time for Example IV, Fig. 9 presents a change in temperature with time for Example V, Fig. 10 presents a change in temperature with time for Example VI, Fig. 11 presents a change in temperature with time for Example VII. Additionally, Fig. 12 shows a sectional view of an

opto-electronic device – a ridge-type laser diode, based on a substrate for an epitaxy according to the invention.

GaN exhibits good solubility in supercritical  $\text{NH}_3$ , provided it contains alkali metals or their compounds, such as  $\text{KNH}_2$ . The graph on Fig. 1 presents a solubility of GaN in a supercritical solvent versus pressure, for temperatures of 400 and 500°C, defined as a molar percentage:  $S_m \equiv [\text{GaN}^{\text{solution}} : (\text{KNH}_2 + \text{NH}_3)] \times 100\%$ . In this example the solvent is a solution of  $\text{KNH}_2$  in a supercritical ammonia with a molar ratio  $x \equiv \text{KNH}_2 : \text{NH}_3$  equal to 0.07. The graph shows that the solubility increases with pressure and decreases with temperature. On the basis of dependencies found it is possible to optimize parameters of a bulk monocrystalline layer of a gallium-containing nitride obtained by dissolving it under higher solubility conditions and a crystallization under lower solubility conditions. In particular, the negative temperature coefficient means that a chemical transport of a gallium-containing nitride under temperature-gradient conditions will take place from the low-temperature to the high-temperature zone. It also turned out that other gallium compounds and even metallic gallium may become sources of ammonia complexes of gallium. For example, gallium complexes could be introduced into a solvent of the above composition starting with the simplest substrate, i.e. metallic gallium. By means of an appropriate modification of conditions (e.g. an increase in temperature) a formation of a supersaturated solution in respect to gallium-containing nitride is achieved and a crystallization on a seed occurs. The above discussed process allows the growth of a bulk monocrystalline gallium-containing nitride on a seed and leads in particular to a formation of the stoichiometric gallium nitride in the form of a monocrystalline bulk layer on the gallium-nitride seed crystal. Fig. 2 on the drawing shows a microscopic view of a cross-section of one of the obtained samples of a substrate for an epitaxy according to the invention. In that sample a crystal seed obtained by HVPE method and having a thickness of approx. 100  $\mu\text{m}$  was used. GaN layers crystallized on both sides of the seed were 250  $\mu\text{m}$  thick, in total. The brightness of the internal seed layer is caused by a so-called yellow luminescence typical for GaN and most probably caused by radiation processes involving native defects of a crystal, such as for example nitrogen vacancies. In the crystallized GaN

substrate layers there is no yellow luminescence effect, and due to that they can be easily distinguished from the seed crystals under a fluorescence microscope. The lack of the yellow luminescence effect may result from a low level of native defects in a substrate according to the invention or from a high number of non-radiation centers in the new crystalline layers obtained. The latter explanation is probable in view of a presence of  
5 impurities such as transition elements such as Ni, Co, Cr, Ti originating from the reaction environment.

Because the substrate is obtained in the supercritical solution containing alkali metal ions, it also contains alkali metals in quantities about 0.1 ppm or exceeding 0.1 ppm.  
10 In a substrate according to the invention a bulk monocrystalline layer of nitride may contain more than 1.0 ppm and even more than 10 ppm of alkali metals. It was found out that even at the alkali metal content at the level of 500 ppm operational parameters of the substrate according to the invention are still satisfactory. SIMS profiles for a sample of such substrate for an epitaxy are shown on Fig. 3a. According to that profiles for potassium  
15 approx.  $10^6$  counts/s were obtained, which corresponds to the potassium content of about 500 ppm. It should be also noted that some transition elements (Fe, Cr, Ni, Co, Ti) present in the reaction environment yield detectable signals, at least in a surface region. For a comparison purpose on Fig. 3b analogous SIMS profiles obtained for a seed crystal of GaN obtained by HVPE method are shown and results correspond to a potassium content as low  
20 as approx. 1 ppm. It should be also noted that the profiles for transition elements are at the noise level only which indicates that the content of such elements is very low in the HVPE seed crystal.

In order to maintain the purely basic character of the supercritical solution, and first of all to avoid apparatus corrosion, no compounds of elements of Group XVII (IUPAC  
25 1989), i.e. halogens, are intentionally introduced into the solvent. Traces of halogens may be introduced into the system only in the form of optional trace impurities of starting materials, alkali metals in particular. For this reason in a substrate according to the invention (in a layer of bulk gallium-containing monocrystalline nitride) the content of Group XVII elements (IUPAC 1989) does not exceed about 0.1 ppm.

In the substrate for an epitaxy according to the invention Ga can be partially replaced by Al and/or In. The lattice constant in the layer of bulk monocrystalline gallium-containing nitride may be modified through a smooth change in the ratio of Ga to Al and/or In. The substrate for an epitaxy according to the invention has – as it was mentioned above  
 5 - a general formula  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x-y}\text{In}_y\text{N}$ , where  $0 \leq x < 1$ ,  $0 \leq y < 1$ ,  $0 \leq x+y < 1$ .

Moreover, in the substrate according to the invention the bulk monocrystalline gallium-containing nitride may be doped with donor dopants (e.g. Si, O) and/or acceptor dopants (e.g. Mg, Zn) and/or magnetic dopants (e.g. Ni, Mn, Cr) at concentrations of  $10^{17}$  to  $10^{21}/\text{cm}^3$ . Such dopants in the above mentioned concentrations alter the optical,  
 10 electrical and magnetic properties of the gallium-containing nitride in a manner desired in view of intended applications of the substrate for an epitaxy according to the present invention.

Concerning the other physical properties of the substrate for an epitaxy according to the invention, its surface dislocation density is less than  $10^6/\text{cm}^2$ , preferably less than  
 15  $10^5/\text{cm}^2$ , and most preferably less than  $10^4/\text{cm}^2$ . Also, the half-width of its X-ray rocking curve from (0002) plane is below 600 arcsec, preferably below 300 arcsec, and most preferably below 60 arcsec. The best substrate for an epitaxy produced according to the invention may have dislocation density of less than  $10^4/\text{cm}^2$  and at the same time the half-width of the X-ray rocking curve from (0002) plane - below 60 arcsec. Fig. 4 of the  
 20 Drawings shows the X-ray rocking curve from (0002) plane obtained for GaN substrate for an epitaxy according to the present invention. The diffraction reflex depicted was measured on a  $100\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m}$  area of the sample. Average values of half-widths measured for such size of a sample surface are approx. 160 arcsec.

The seed crystals for crystallization of a substrate for an epitaxy according to the  
 25 invention can be manufactured by a number of known methods, described in detail in the literature. Preferably, a seed crystal consists of a gallium-containing nitride and optionally one or more Group XIII elements (IUPAC 1989) and at least contains a layer of such nitride. Crystals of gallium-containing nitride, suitable for use as seed crystals, are manufactured by the known methods described above. For example, gallium nitride



crystals may be obtained as a result of a spontaneous crystallization from a supercritical ammonia solution. Suitable seed crystals may be obtained by methods of GaN synthesis consisting in heteroepitaxial deposition involving halides in the gaseous phase (HVPE). This method is suitable for a reproducible manufacturing of large size seed crystals, even  
 5 of about 5 cm in diameter. Such crystals are available from a number of sources, among others they are produced by NICHIA, ATMI, TDI, SUMITOMO and other manufacturers. Seed crystals can also be produced by HNP method, wherein the growth of GaN crystals occurs spontaneously in a molten gallium under a high-pressure nitrogen environment. Recently a paper „Growth of bulk GaN single crystals by the pressure-controlled solution  
 10 growth method” by T.Inoue, Y.Seki, O.Oda, S.Kurai, Y.Yamada and T.Taguchi was published in J.Cryst.Growth 229, 35-40 (2001). The authors described a method for producing GaN which is similar to the HNP method, wherein crystal growth is initiated by a slow increase of nitrogen pressure with simultaneous maintaining a uniform temperature rather than by generating a temperature difference within a crucible with molten gallium.  
 15 The method was reported to give GaN monocrystals having up to 10 mm in diameter. Still further method suitable for obtaining seed crystals involves melting a mixture of sodium azide, metallic gallium and metallic sodium. Under the influence of temperature sodium azide decomposes and releases atomic nitrogen, which in turn reacts with gallium forming a desired gallium nitride.

20 The following examples further illustrate the present invention without limiting its scope.

#### Example I

Two crucibles were introduced into the high pressure 10.9 cm<sup>3</sup> autoclave manufactured according to a known design [H.Jacobs, D.Schmidt, *Current Topics in*  
 25 *Materials Science*, vol. 8, ed. E.Kaldis (North-Holland, Amsterdam, 1981), 381], one containing 0.4 g gallium-nitride feedstock in the form of 0.1 mm thick plates obtained by the HVPE method, the other containing a 0.1 g seed crystal of a double thickness, also obtained by the HVPE method. 0.72 g of metallic potassium of 4N purity was introduced into the autoclave. The autoclave was filled with 4.81 g of ammonia, and closed. The

autoclave was introduced into a furnace and heated to 400°C. The pressure inside the autoclave was 200 MPa. The temperature was increased to 500°C after 8 days, with the pressure maintained at 200 MPa. The autoclave was kept under such conditions for another 8 days (the graph on Fig. 5). The process led to a total dissolution of the feedstock and a  
5 recrystallization of the gallium-nitride layer on the partially dissolved seed crystal.

#### Example II

Two crucibles were introduced into the 10.9 cm<sup>3</sup> high-pressure autoclave, one containing 0.44 g of gallium-nitride feedstock in the form of 0.1 mm plates obtained by the HVPE method, the other containing a 0.1 g seed crystal with a double thickness, also  
10 obtained by the HVPE method. 0.82 g of metallic potassium of 4N purity was introduced into the autoclave. The autoclave was filled with 5.43 g of ammonia, and closed. The autoclave was introduced into a furnace and heated to 500°C. The pressure inside the autoclave was approx. 350 MPa. After 2 days, the pressure was decreased to 200 MPa, and the temperature was maintained at 500°C and the autoclave was kept under these  
15 conditions for further 4 days (the graph on Fig. 6). The process led to a total dissolution of the feedstock and a recrystallization of the gallium-nitride layer on the partially dissolved seed crystal.

#### Example III

Into the 10.9 cm<sup>3</sup> high-pressure autoclave, two crucibles were introduced, one  
20 containing 0.3 g feedstock in the form of metallic gallium of 6N purity, the other containing a 0.1 g seed crystal obtained by the HVPE method. 0.6 g of metallic potassium of 4N purity was introduced into the autoclave. The autoclave was filled with 4 g of ammonia, and closed. The autoclave was introduced into a furnace and heated to 200°C. After 2 days the temperature was increased to 500°C, with the pressure maintained at 200  
25 MPa. The autoclave was kept under these conditions for further 4 days (the graph on Fig. 7). The process led to a total dissolution of the feedstock and a recrystallization of the gallium nitride layer on the seed crystal.

#### Example IV

1.0 g of gallium nitride obtained by the HVPE method was introduced as a feedstock into the dissolution zone of a 35.6 cm<sup>3</sup> high-pressure autoclave, while in the crystallization zone of the autoclave a seed crystal of gallium nitride obtained by the HVPE method, having a thickness of 100 μm and surface area of 2.5 cm<sup>2</sup>, was placed. Then the autoclave was charged with 1.2 g of metallic gallium of 6N purity and 2.2 g of metallic potassium of 4N purity. Subsequently the autoclave was filled with 15.9 g of ammonia (5N), closed, introduced into a furnace and heated to 200°C. After 3 days - during which period metallic gallium was dissolved to form gallium complexes in the supercritical solution - the temperature was increased to 450°C, with the resulting pressure of about 230 MPa. The next day, the crystallization zone temperature was increased to 500°C and the temperature of the dissolution zone was decreased to about 370°C, and the autoclave was maintained under these conditions for the next 20 days (the graph on Fig. 8). As a result of the process, a partial dissolution of the gallium-nitride feedstock took place in the dissolution zone and a growth - in the form of two-sided monocrystalline layers of the total thickness of 350 μm - of gallium nitride on the gallium-nitride seed crystal took place in the crystallization zone.

#### Example V

A 3.0 g feedstock in the form of a sintered-gallium-nitride pellet was placed in a dissolution zone of a 35.6 cm<sup>3</sup> high-pressure autoclave, and a gallium-nitride seed crystal obtained by the HVPE method, having a thickness of 120 μm and surface area of 2.2 cm<sup>2</sup>, was placed in the crystallization zone of the same autoclave, and 2.3 g of metallic potassium of 4N purity was introduced. Then, the autoclave was filled with 15.9 g of (5N) ammonia and closed. Then the autoclave was introduced into a furnace and heated to about 250°C in order to partially dissolve the sintered-GaN pellet and attain a preliminary saturation of a supercritical solution with gallium complexes. After two days, the temperature of the crystallization zone was increased to 500°C, and the temperature of the dissolution zone was decreased to 420°C, and the autoclave was maintained under these conditions for the next 20 days (the graph on Fig. 9). As a result of the process, a

substantial dissolution of the gallium-nitride feedstock took place in the dissolution zone, whereas in the crystallization zone a growth of gallium nitride on the gallium-nitride seed crystal took place in the form of two-sided layers having a total thickness of about 500  $\mu\text{m}$ .

#### Example VI

5           1.6 g of gallium nitride obtained using the HVPE method was placed in the dissolution zone of a 36  $\text{cm}^3$  high-pressure autoclave, 0.8 g of gallium-nitride seed crystals also obtained by the HVPE method were placed in the crystallization zone, and 3.56 g of metallic potassium of 4N purity was introduced. Then, the autoclave was filled with 14.5 g (5N) of ammonia and closed. Next, the autoclave was introduced into a furnace and heated  
10           to about 425°C. The pressure inside the autoclave was about 150 MPa. After one day, the temperature of the dissolution zone was decreased to 400°C, and the temperature of the crystallization zone was increased to 450°C, and the autoclave was maintained under these conditions for the next 8 days (the graph on Fig. 10). As a result of the process, a partial dissolution of the gallium-nitride feedstock took place in the dissolution zone, and a  
15           growth of gallium nitride on the HVPE gallium-nitride seed crystals took place in the crystallization zone.

#### Example VII

          2 g of gallium nitride obtained using the HVPE method was placed in the dissolution zone of a 36  $\text{cm}^3$  high-pressure autoclave, and 0.47 g of metallic potassium of  
20           4N purity was introduced, while 0.7 g of gallium nitride seed crystals also obtained by the HVPE method were placed in the crystallization zone. Next, the autoclave was filled with 16.5 g of ammonia (5N) and closed. Then the autoclave was introduced into a furnace and heated to 500°C. The pressure inside the autoclave was about 300 MPa. After one day, the temperature of the dissolution zone was decreased to 450°C and the temperature of the  
25           crystallization zone was increased to 550°C, and the autoclave was maintained under these conditions for the next 8 days (the graph on Fig. 11). As a result of the process, a partial dissolution of the gallium-nitride feedstock took place in the dissolution zone and a growth of gallium nitride on the gallium-nitride seed crystals occurred in the crystallization zone.

### Example VIII

Semiconductor UV laser diode on the substrate according to the invention

On the enclosed Drawing, Fig.12 shows a cross-sectional view of a ridge-type UV laser diode 100 having an active layer of  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  ( $0 \leq x < 0.7$ ) multi-quantum well (MQW) structure, which is formed on the inventive substrate 101 of GaN having a defect density of  $10^6/\text{cm}^2$  made by method disclosed in the Polish Patent Application No.P-347918.

As shown in Fig.12, on the substrate 101, formed by the MOCVD method, there is a buffer layer 102 made of  $4 \mu\text{m}$   $\text{Al}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{N}$ , an n-type contact layer 103 of  $5 \mu\text{m}$   $\text{Al}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{N}$  doped with Si, a crack-preventing layer 104 of  $0.15 \mu\text{m}$   $\text{In}_{0.06}\text{Ga}_{0.94}\text{N}$  doped with Si, formed at  $800^\circ\text{C}$ , an n-type clad layer 105 of a super lattice comprising 100 layers of  $2.5 \text{ nm}$  ( $25 \text{ \AA}$ )  $\text{Al}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{N}$  doped with Si of  $5 \times 10^{18} / \text{cm}^3$  and 100 layers of  $2.5 \text{ nm}$  undoped  $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ , and an n-type optical guide layer 106 of  $0.15 \mu\text{m}$  undoped  $\text{Al}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{N}$ . Any layers other than the n-type clad layer 105 may be omitted depending on the device characteristics.

On the n-type nitride semiconductor layers 103 to 106, an active layer 107 is formed, which comprises multi-quantum well structure made by combination of  $4.5 \text{ nm}$  undoped GaN well-layer and  $10 \text{ nm}$   $\text{Al}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{N}$  barrier layer, wherein the well layer may be undoped, while the barrier layer may be doped with n-type dopant such as Si at the level of  $10^{17}$  to  $10^{19} / \text{cm}^3$ . Preferably, the uppermost barrier layer may be undoped to prevent Mg diffusion from the next layer – a p-type carrier confining layer 108 containing p-type dopant such as Mg.

On the last barrier layer, a p-type nitride semiconductor is formed comprising the p-type electron confining layer 108 of  $10 \text{ nm}$  p- $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$  doped with Mg at the level of  $1 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ , a p-type optical guide layer 109 of  $0.15 \mu\text{m}$   $\text{Al}_{0.04}\text{Ga}_{0.96}\text{N}$  doped with Mg, a p-type super lattice clad layer 110 (of total thickness of  $0.45 \mu\text{m}$ ) made of 90 layers,  $2.5 \text{ nm}$  each, of p- $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$  /  $2.5 \text{ nm}$   $\text{Al}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{N}$  (at least one of them doped with Mg) and a p-type contact layer 111 of  $15 \text{ nm}$  p-GaN doped with Mg with  $10^{21} / \text{cm}^3$ . Any layers other than the p-type clad layer 110 may be omitted depending on the device characteristics.

The laser diode is provided with a ridge strip made by etching in such a manner that both-side-etched optical guide layer 109 is up to 0.1  $\mu\text{m}$  in thickness. The described device is also provided with a strip-like p-electrode 120 of Ni/Au, a strip-like n-electrode 121 of Ti/Al, a protective layer 162 of  $\text{ZrO}_2$ , a dielectric multi-layer 164 of  $\text{SiO}_2$  and  $\text{TiO}_2$  and pad electrodes 122 and 123 of Ni-Ti-Au.

#### Example IX

Semiconductor blue laser diode on the GaN substrate according to the invention

The same procedure as in the Example VIII was carried out to form a blue laser diode - except the active layer was a multi-quantum well of  $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$  ( $0 < y < 0.7$ ) in place of AlGaIn, and a GaN substrate having a defect density of  $10^4/\text{cm}^2$  was used in place of a GaN substrate having a defect density of  $10^6/\text{cm}^2$  - of the following structure:

p-GaN contact layer 111 doped with Mg at the level of  $10^{20}/\text{cm}^3$ ,  
 p-type super lattice clad layer 110 of p- $\text{Al}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{N}$  doped with Mg/undoped  $\text{Al}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{N}$ ,  
 p-type optical guide layer 109 of GaN,  
 p-type electron confining layer 108 of p- $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$  doped with Mg,  
 multi-quantum-well active layer 107 of undoped  $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$  well layer /  $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$  barrier layer doped with Si at the level of  $10^{17}$  to  $10^{19}/\text{cm}^3$ ,  
 n-type optical guide layer 106 of undoped GaN,  
 n-type superlattice clad layer 105 of  $\text{Al}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{N}$  doped with Si / undoped  $\text{Al}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{N}$ ,  
 crack-preventing layer 104 of  $\text{In}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{N}$  doped with Si,  
 n-type contact layer 103 of  $\text{Al}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{N}$  doped with Si,  
 buffer layer 102 of  $\text{Al}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{N}$ ,  
 GaN substrate 101 having a defect density of  $10^4/\text{cm}^2$ .

The substrate for epitaxy according to the present invention being a layer of a bulk monocrystalline gallium-containing nitride and optionally other above mentioned elements is suitable - due to its good crystalline quality - for use in opto-electronics for

manufacturing of optoelectronic semiconductor devices based on nitrides, in particular for manufacturing of semiconductor laser diodes.

5

The Applicants:

1. Ammono Sp. z o.o.
2. Nichia Corporation

The representative:

*/signature illegible/*

**Ewa Malewska**  
Patent Attorney

## Claims

1. A substrate for epitaxy, especially for nitride semiconductor layers, characterized in that it is crystallized on the surface of a seed crystal as a layer of bulk monocrystalline gallium-containing nitride and optionally one or more of Group XIII elements (IUPAC 1989), having a surface area greater than  $2 \text{ cm}^2$  and dislocation density less than  $10^6 / \text{cm}^2$  and containing Group I elements (IUPAC 1989) in the amount higher than about 0.1 ppm.

2. The substrate for epitaxy according to claim 1, characterized in that it contains Group XVII elements (IUPAC 1989) in amount not exceeding about 0.1 ppm.

3. The substrate for an epitaxy according to claim 1, characterized in that it has a volume greater than  $0.05 \text{ cm}^3$ .

4. The substrate for epitaxy according to claim 1, characterized in that a half width of X-ray rocking curve from (0002) plane is less than 600 arcsec.

5. The substrate for epitaxy according to claim 1, characterized in that it has a general formula  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x-y}\text{In}_y\text{N}$ , where  $0 \leq x < 1$ ,  $0 \leq y < 1$ ,  $0 \leq x+y < 1$ .

6. The substrate for epitaxy according to claim 5, characterized in that  $0 \leq x < 0.5$ ,  $0 \leq y < 0.5$ , and  $0 \leq x+y < 0.5$ .

7. The substrate for epitaxy according to claim 1, characterized in that it also contains elements such as Ti, Fe, Co, Cr and Ni.

8. The substrate for epitaxy according to claim 1, characterized in that it additionally contains dopants of a donor and/or acceptor and/or magnetic type in concentrations from  $10^{17} / \text{cm}^3$  to  $10^{21} / \text{cm}^3$ .



9. The substrate for epitaxy according to claim 1, characterized in that it is crystallized on the surface of a seed crystal containing at least a crystalline layer of a gallium-containing nitride and optionally other Group XIII elements (IUPAC 1989), having a dislocation density less than  $10^6 / \text{cm}^2$ .

10. The substrate for epitaxy according to claim 1, characterized in that a defect density is close to  $10^4 / \text{cm}^2$  and at the same time half-width of the X-ray rocking curve from plane (0002) is below 60 arcsec.

11. The substrate for epitaxy according to claim 1, characterized in that it is manufactured in a process involving a dissolution of a gallium-containing feedstock in a supercritical solvent and a crystallization of a gallium-containing nitride on a surface of a seed crystal, at the temperature higher and/or pressure lower than in the dissolution process.

12. The substrate for epitaxy according to claim 11, characterized in that the supercritical solvent used for obtaining the same contains  $\text{NH}_3$  and/or its derivatives, and includes ions of Group I elements (IUPAC 1989) - at least potassium ions, the source material consists in principle of a gallium-containing nitride and/or its precursors, selected from a group including azides, imides, amido-imides, amides, hydrides, gallium-containing metal compounds and alloys, as well as metallic gallium.

13. The substrate for epitaxy according to claim 11, characterized in that in the process in which it is obtained, the crystallization of the gallium-containing nitride takes place in an autoclave, at the temperatures from  $100^\circ\text{C}$  to  $800^\circ\text{C}$  and at the pressures from 10 MPa to 1000 MPa and a molar ratio of ions of Group I elements (IUPAC 1989) to the remaining components of the supercritical solvent ranges from 1:200 to 1:2.

14. The substrate for epitaxy according to claim 1 or 11, characterized in that it is obtained from a supercritical solution comprising at least  $\text{NH}_3$  or its derivatives and one or more complex compounds having in their composition at least Group XIII elements (IUPAC 1989), and  $\text{NH}_3$  and/or its derivatives.

The Applicants:

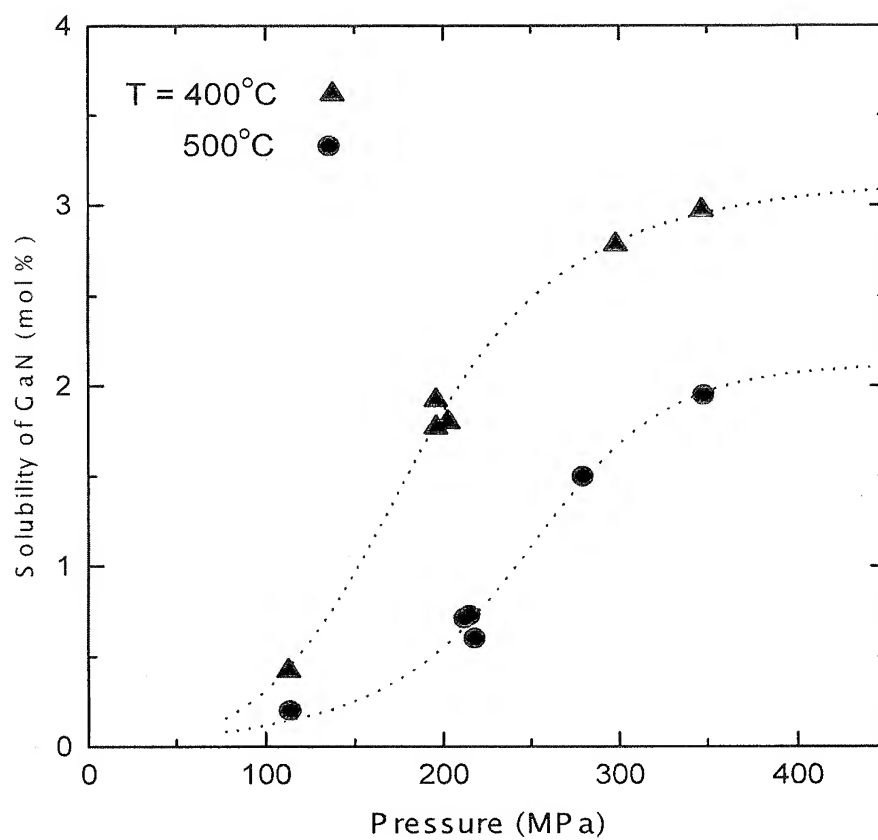
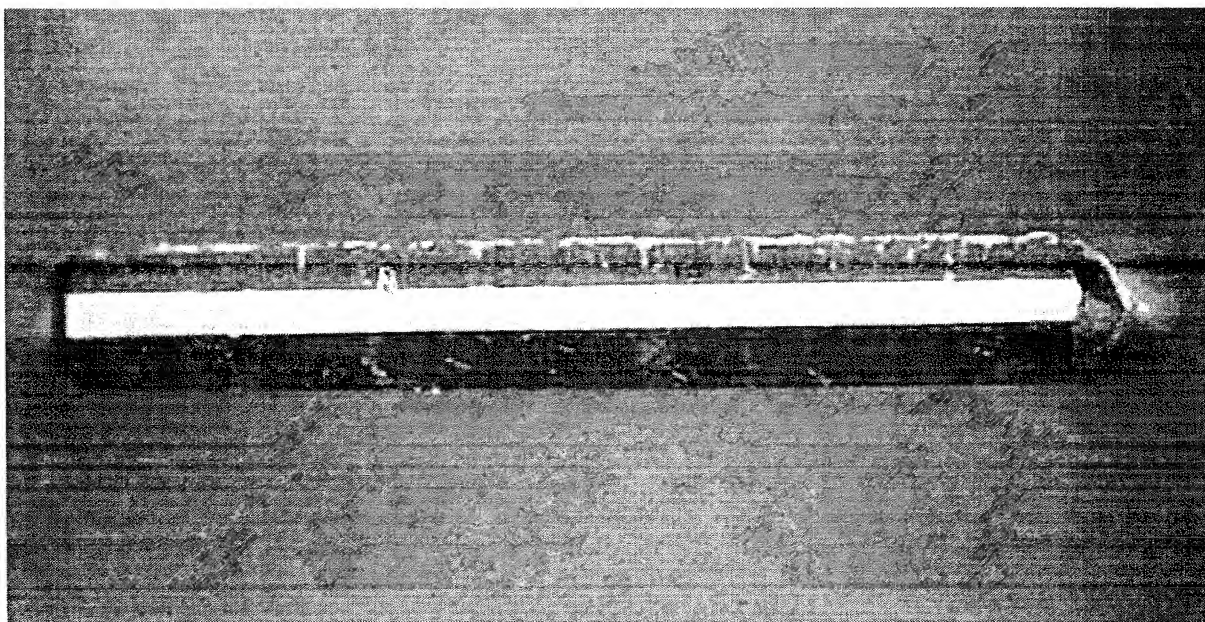
1. Ammono Sp. z o.o.

2. Nichia Corporation

The representative:

*/signature illegible/*

**Ewa Malewska**  
Patent Attorney

**Fig. 1****Fig. 2**

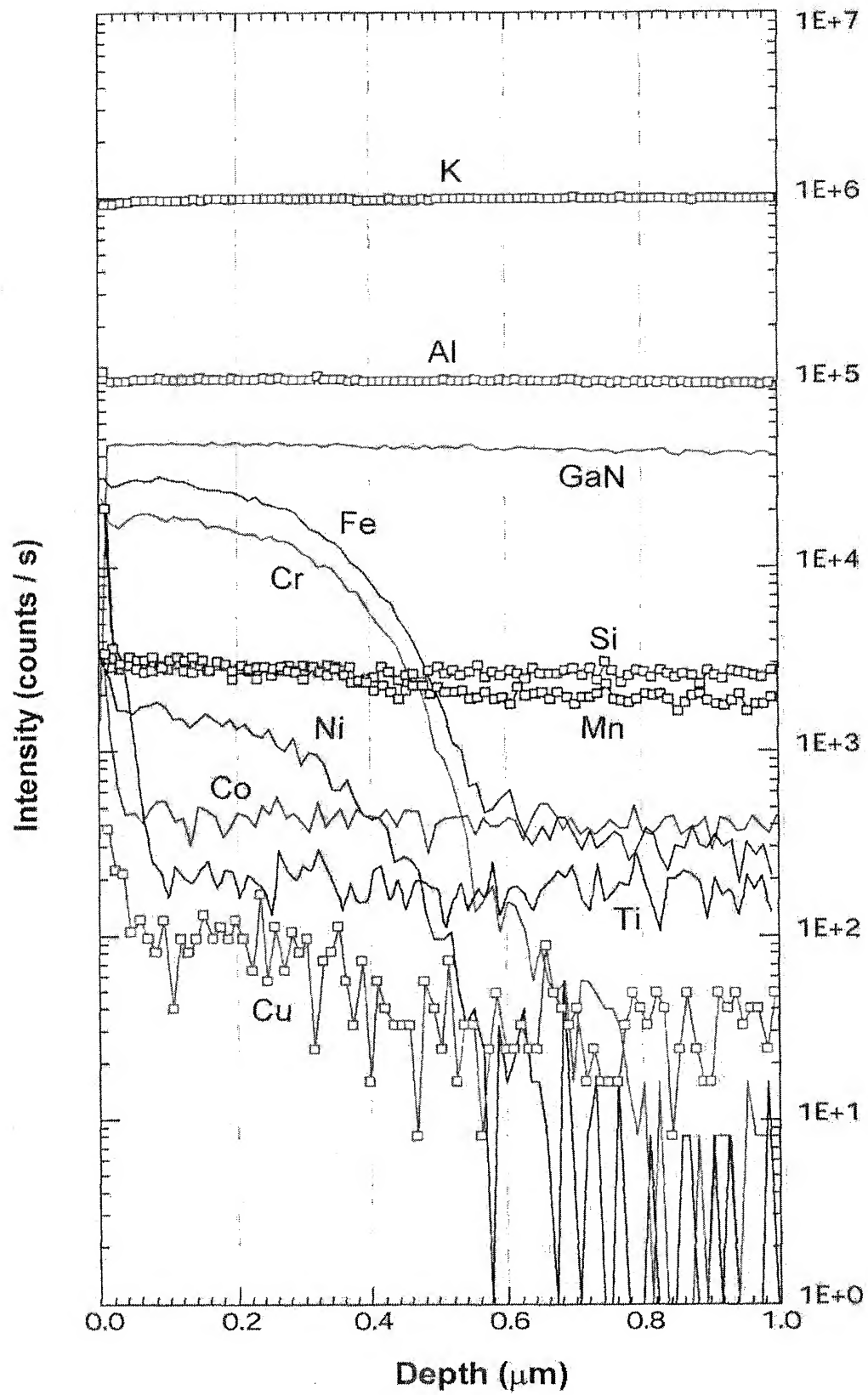


Fig. 3a

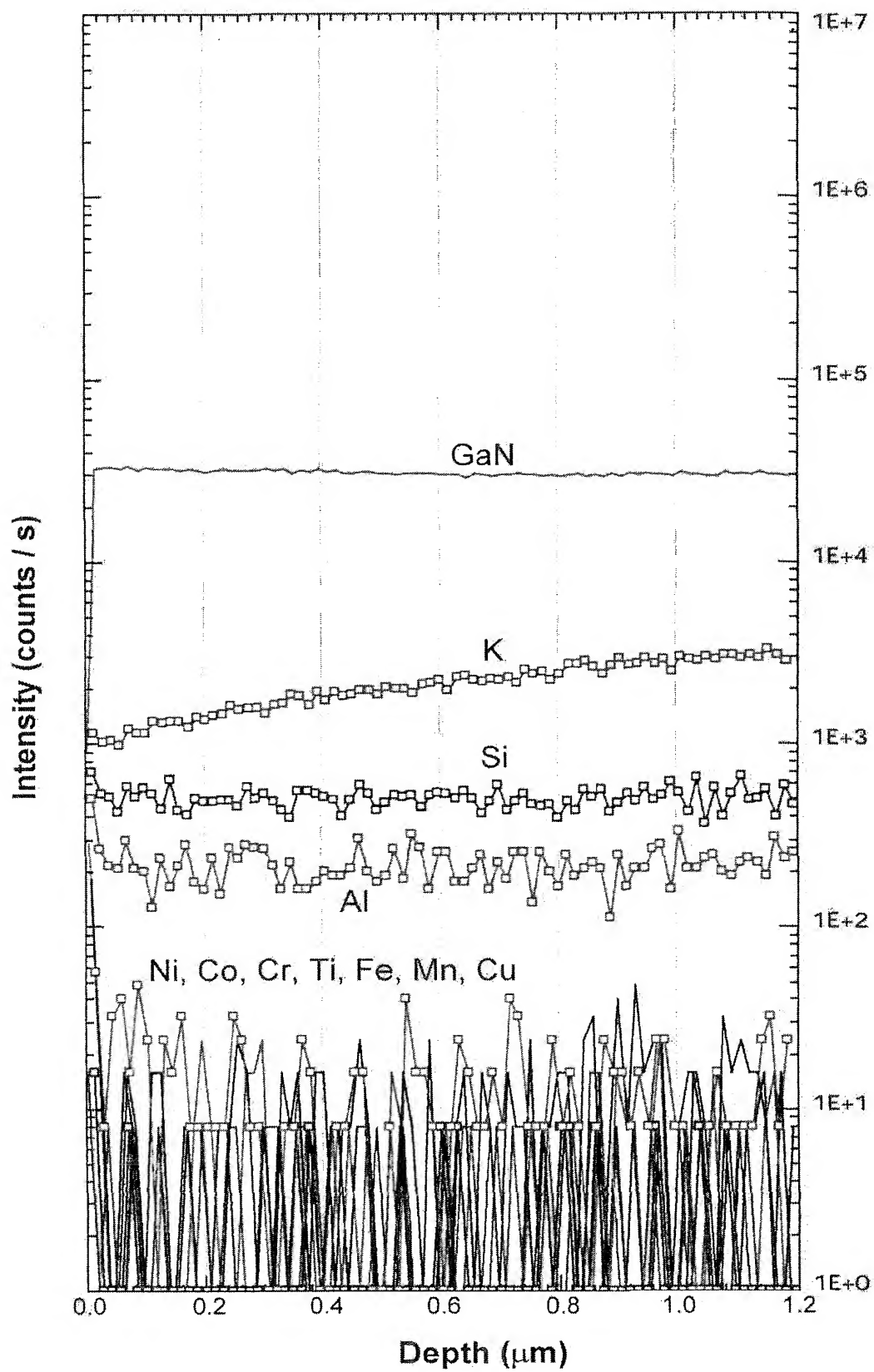


Fig. 3b

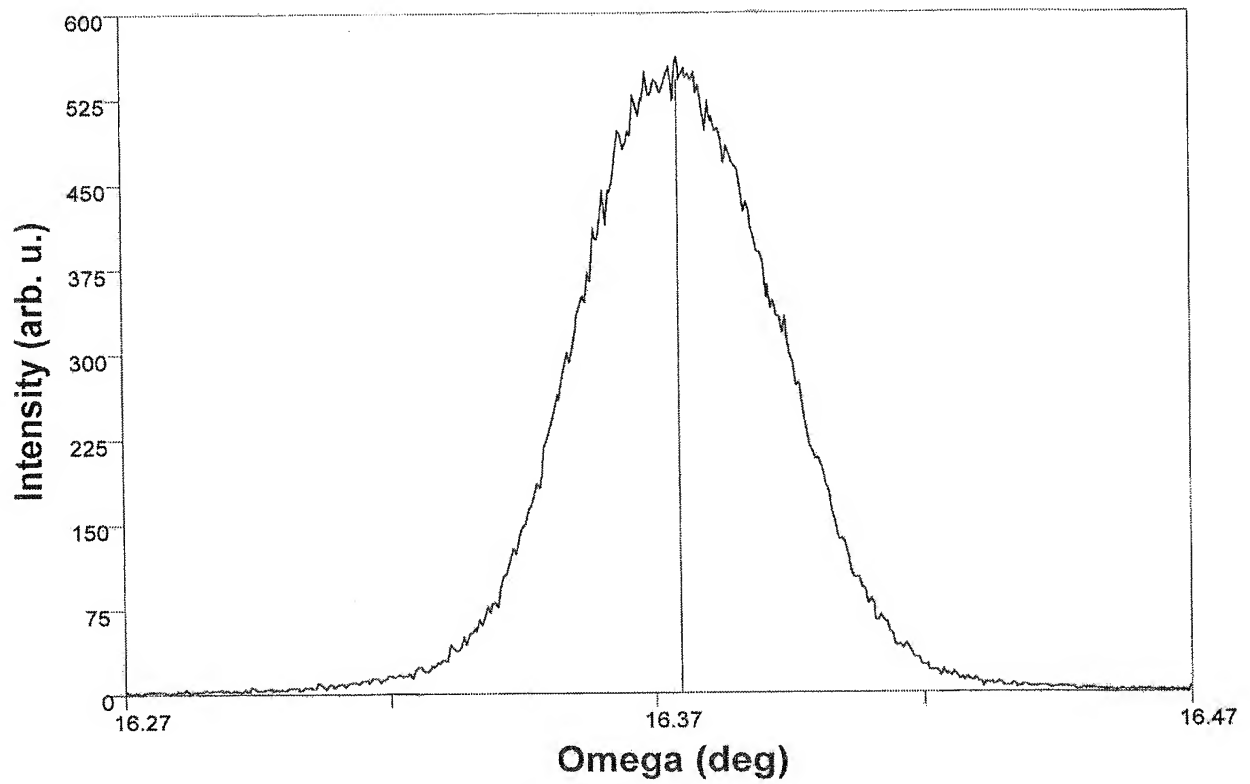


Fig. 4

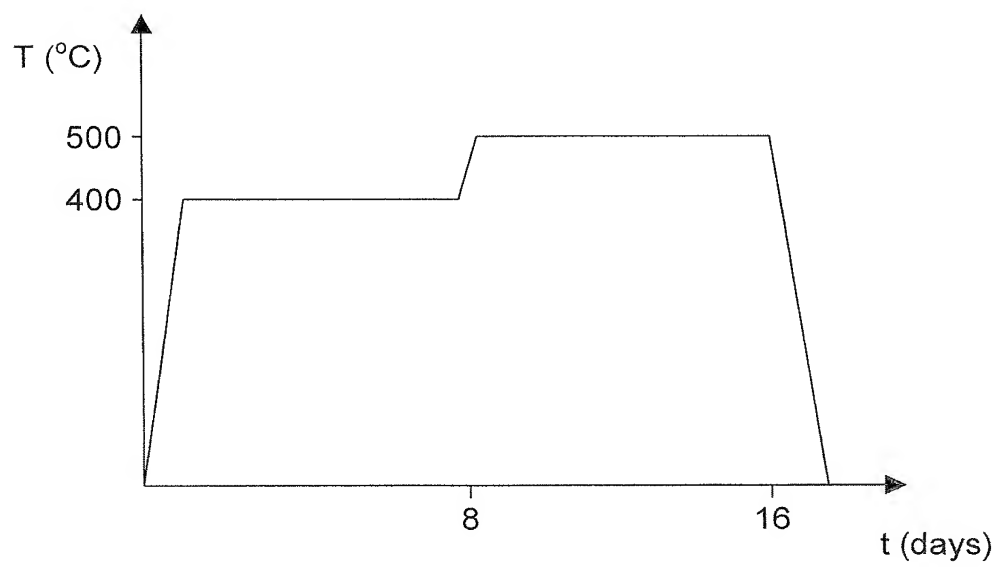
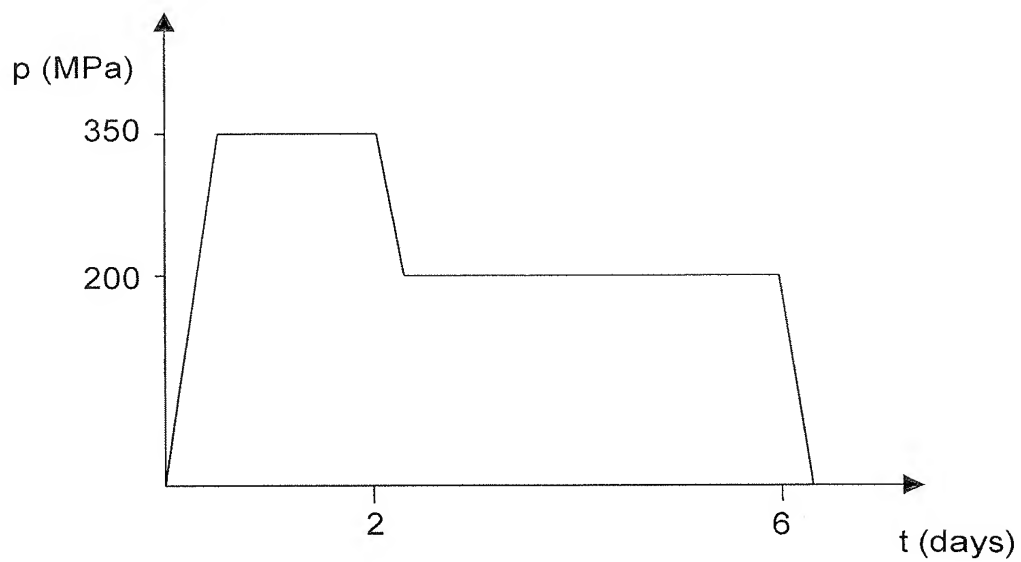
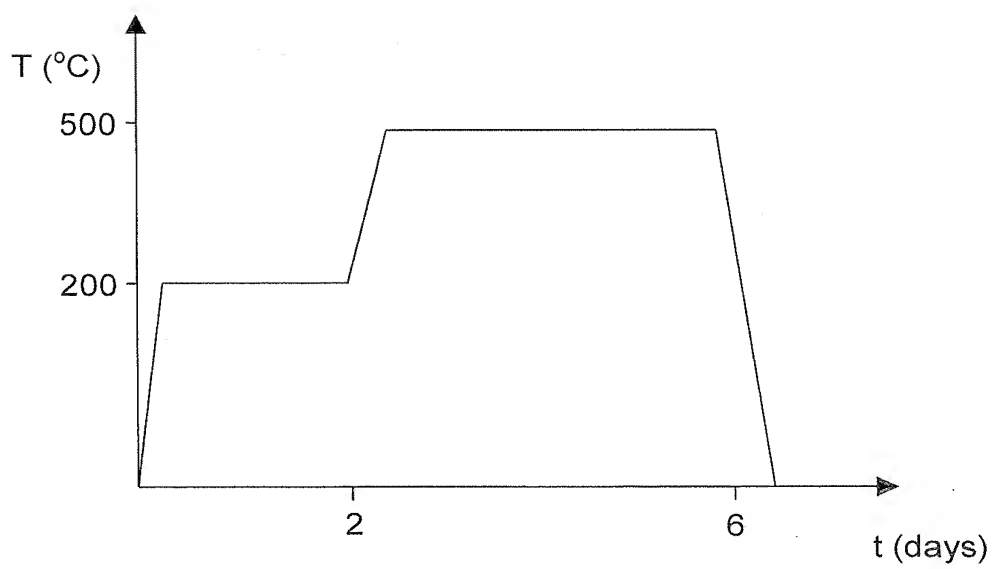


Fig. 5

**Fig. 6****Fig. 7**

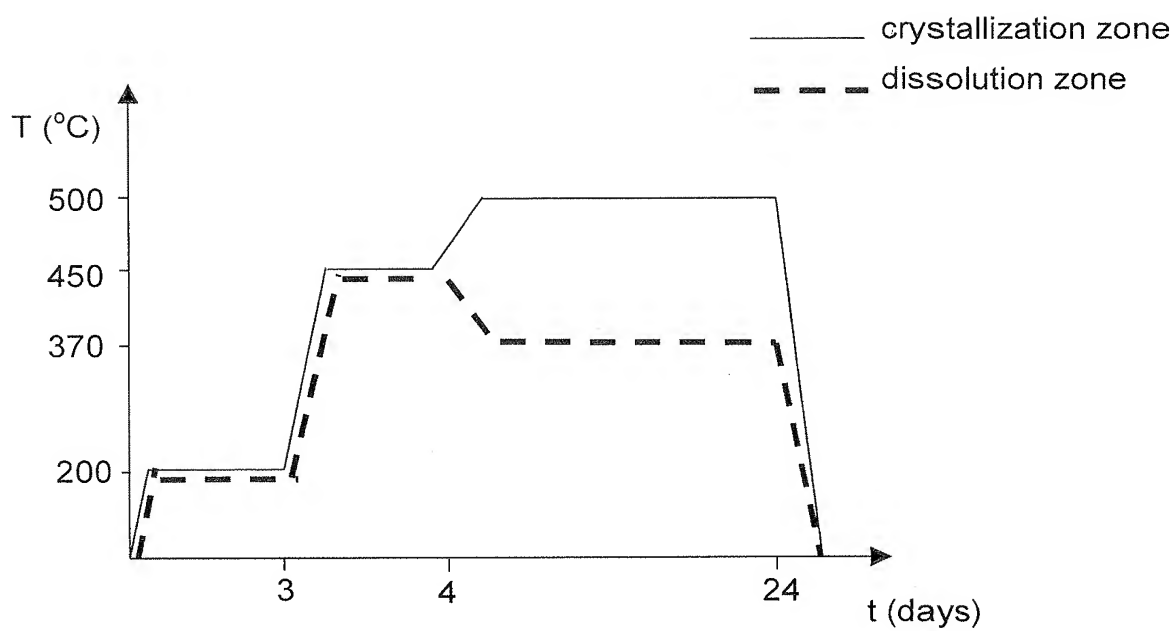


Fig. 8

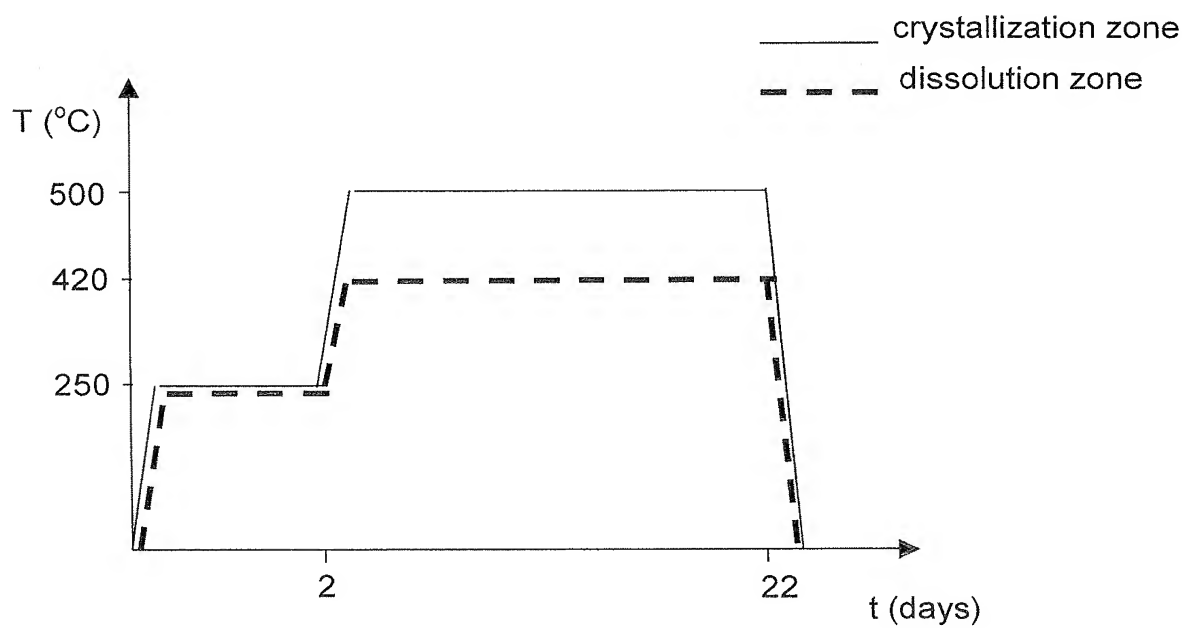


Fig. 9



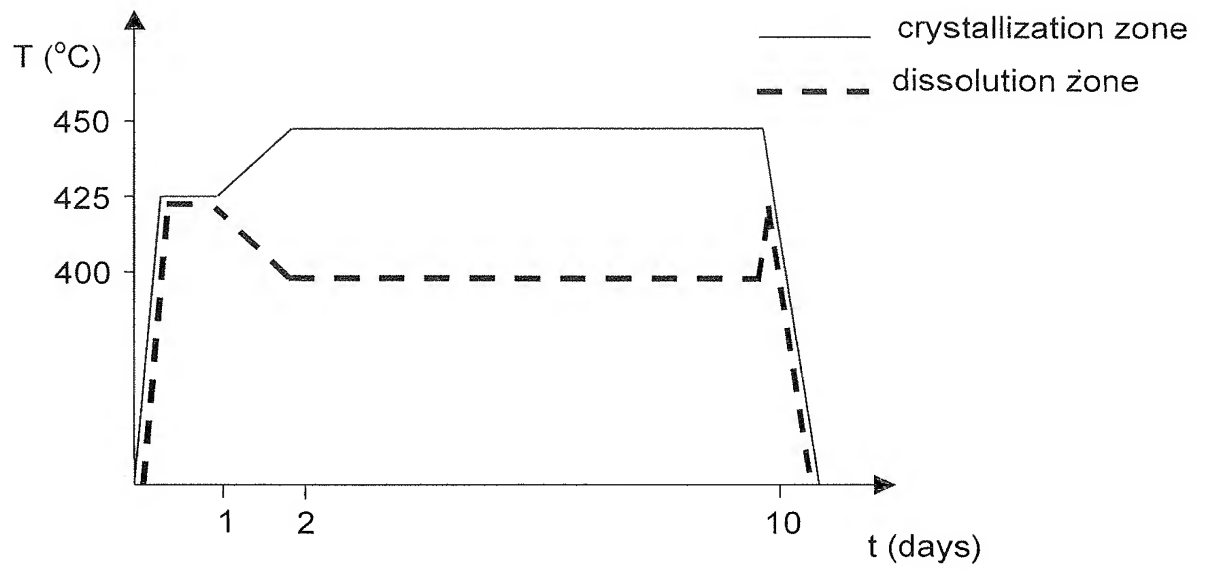


Fig. 10

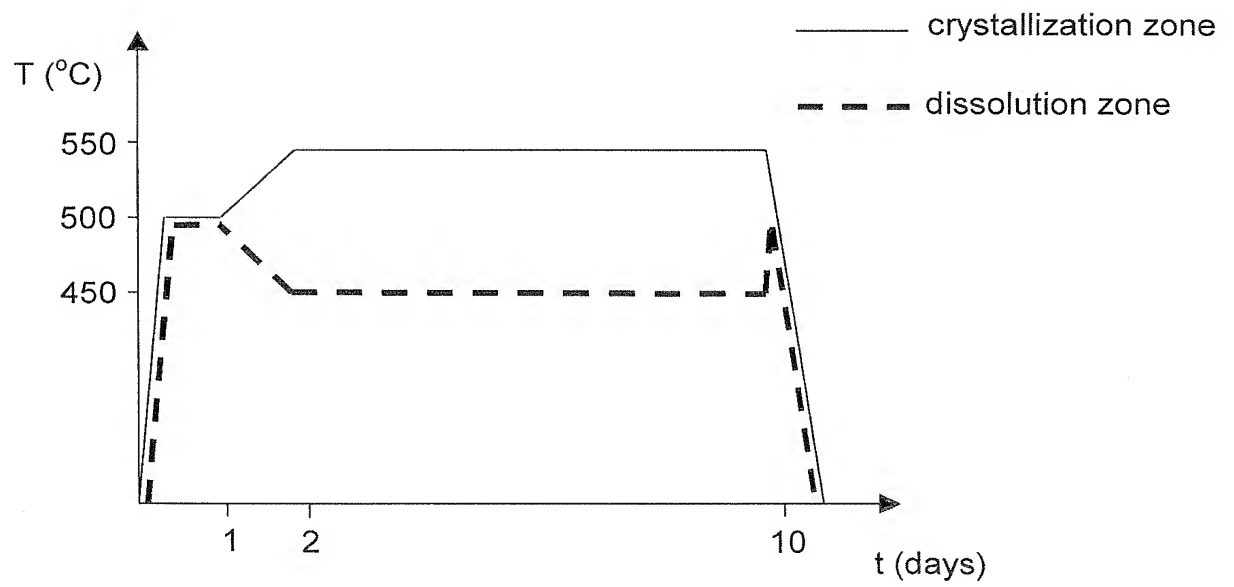


Fig. 11

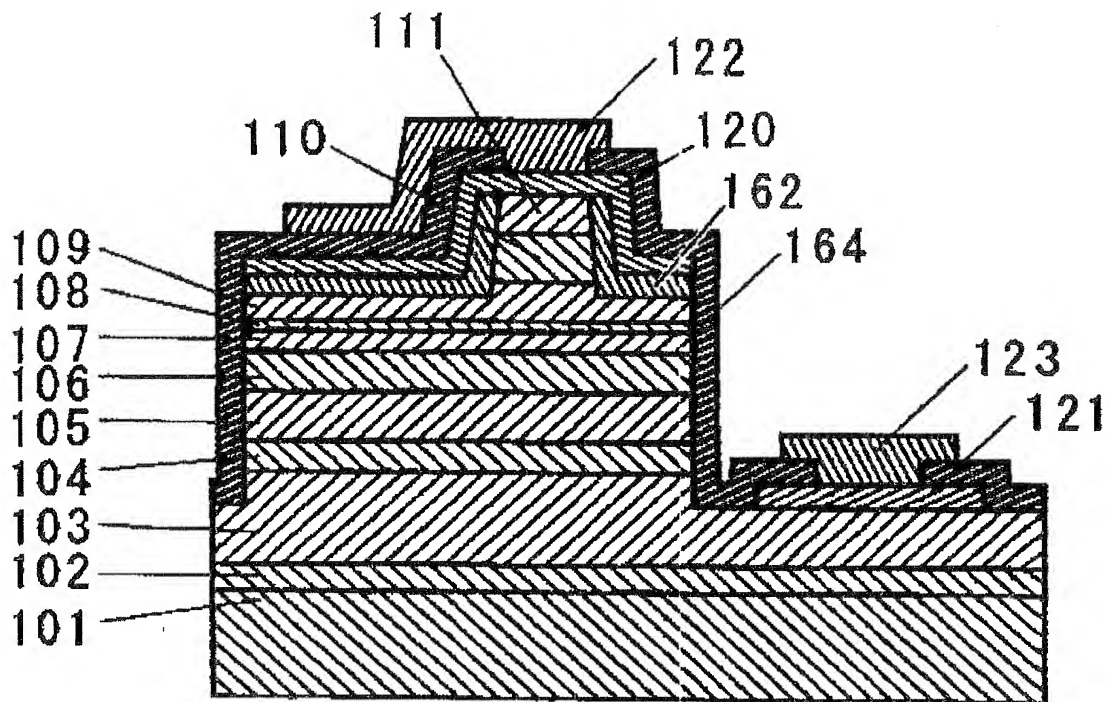


Fig. 12



ZAŚWIADCZENIE

AMMONO Sp. z o.o.  
Warszawa, Polska

NICHIA CORPORATION  
Tokushima-Ken, Japonia


złożyli w Urzędzie Patentowym Rzeczypospolitej Polskiej dnia 26 października 2001 r. podanie o udzielenie patentu na wynalazek pt. "Podłoże do epitaksji."

Dołączone do niniejszego zaświadczenia opis wynalazku, zastrzeżenia patentowe i rysunki są wierną kopią dokumentów złożonych przy podaniu w dniu 26 października 2001 r.

Podanie złożono za numerem P-350375.

Warszawa, dnia 07 grudnia 2001r.

z upoważnienia Prezesa

  
mgr Jowita Mazur  
Referendarz

### Podłoże do epitaksji

Przedmiotem wynalazku jest podłoże do epitaksji, zwłaszcza do wytwarzania azotkowych warstw półprzewodnikowych.

Urządzenia optoelektroniczne oparte na azotkach wytwarzane są zwykle na podłożach z szafiru lub węgla krzemu, różnych od osadzanych warstw azotkowych (tzw. heteroepitaksja). W najczęściej stosowanej metodzie MOCVD osadzanie GaN prowadzone jest z amoniaku i związków metalorganicznych z fazy gazowej, zaś osiągane szybkości wzrostu powodują, że nie jest możliwe otrzymanie warstwy objętościowej. Zastosowanie warstwy buforowej powoduje obniżenie powierzchniowej gęstości dyslokacji, lecz nie bardziej niż do ok.  $10^8/\text{cm}^2$ . Do wytwarzania monokrystalicznego objętościowego azotku galu zaproponowano inną metodę, polegającą na osadzaniu epitaksjalnym z wykorzystaniem halogenków w fazie gazowej (HVPE) [“Optical patterning of GaN films” M.K.Kelly, O.Ambacher, Appl. Phys. Lett. 69 (12) (1996) oraz “Fabrication of thin-film InGaN light-emitting diode membranes” W.S.Wrong, T. Sands, Appl. Phys. Lett. 75 (10) (1999)]. Metoda ta pozwala na wytworzenie podłoża GaN o średnicy dwóch cali, których jakość nie jest jednak wystarczająca dla laserów półprzewodnikowych, ponieważ powierzchniowa gęstość dyslokacji (defektów) nadal wynosi od ok.  $10^7$  do ok.  $10^9/\text{cm}^2$ . Ostatnio, do obniżenia gęstości dyslokacji stosuje się metodę bocznego narastania epitaksjalnego (ELOG). W metodzie tej na podłożu szafirowym tworzy się najpierw warstwę GaN, na której osadza się warstwę z  $\text{SiO}_2$  w formie pasków lub siatki. Na tak przygotowanym podłożu można z kolei prowadzić boczne narastanie GaN, prowadzące do obniżenia gęstości dyslokacji do ok.  $10^7/\text{cm}^2$ . Wzrost objętościowych kryształów azotku galu oraz innych metali grupy XIII (IUPAC, 1989) jest niezwykle trudny. Standardowe metody krystalizacji ze stopu i metody sublimacyjne nie znajdują zastosowania ze względu na rozkład azotków na metale i  $\text{N}_2$ . W metodzie HNP [„Prospects for high-pressure crystal growth of III-V nitrides” S.Porowski *et al.*, Inst. Phys. Conf. Series, 137, 369 (1998)]

rozkład ten jest hamowany poprzez zastosowanie atmosfery azotu pod wysokim ciśnieniem. Wzrost kryształów jest prowadzony w stopionym galu, a więc w fazie ciekłej i umożliwia otrzymanie płytek GaN o rozmiarach rzędu 10 mm. Aby osiągnąć wystarczającą rozpuszczalność azotu w galu konieczne jest zastosowanie temperatur rzędu 1500°C oraz ciśnień rzędu 1500 MPa.

W innym znanym sposobie w celu obniżenia temperatury i ciśnienia procesu wzrostu, zaproponowano zastosowanie nadkrytycznego amoniaku. W szczególności pokazano, że możliwe jest otrzymanie krystalicznego azotku galu poprzez syntezę z galu i amoniaku, o ile do tego ostatniego wprowadzi się amidki metali alkalicznych ( $\text{KNH}_2$  lub  $\text{LiNH}_2$ ). Procesy były prowadzone przy temperaturach do 550°C i ciśnieniach do 500 MPa, zaś uzyskane kryształy miały rozmiary rzędu 5  $\mu\text{m}$  [„AMMONO method of BN, AlN, and GaN synthesis and crystal growth” R.Dwiliński *et al.*, Proc. EGW-3, Warsaw, June 22-24, 1998, MRS Internet Journal of Nitride Semiconductor Research, <http://nsr.mij.mrs.org/3/25>]. Przy zastosowaniu nadkrytycznego amoniaku udało się również uzyskać rekrytalizację azotku galu w obszarze materiału źródłowego, jakim był drobnokrystaliczny GaN [„Crystal Growth of gallium nitride in supercritical ammonia” J.W.Kolis *et al.*, J. Cryst. Growth 222, 431-434 (2001)]. Zasadniczym czynnikiem umożliwiającym ową rekrytalizację było wprowadzenie do nadkrytycznego amoniaku amidku ( $\text{KNH}_2$ ) i jednocześnie niewielkiej ilości halogenku (KI). W procesach prowadzonych w temperaturze 400°C i ciśnieniu 340 MPa otrzymano kryształy GaN o rozmiarach rzędu 0,5 mm. Nie udało się jednak zaobserwować transportu chemicznego w nadkrytycznym roztworze, a w szczególności wzrostu na zarodkach.

Żywotność optycznych urządzeń półprzewodnikowych zależy w sposób zasadniczy od jakości krystalicznej aktywnych optycznie warstw, a w szczególności od powierzchniowej gęstości dyslokacji. Dla laserów półprzewodnikowych opartych na GaN korzystne jest obniżenie gęstości dyslokacji w podłożowej warstwie GaN do poniżej  $10^6/\text{cm}^2$ , co jest niezwykle trudne w stosowanych obecnie metodach. Stąd też, głównym celem niniejszego wynalazku jest zapewnienie podłoża do epitaksji o jakości umożliwiającej jego zastosowanie w optoelektronice i elektronice.

Cel ten osiągnięto poprzez opracowanie podłoża do epitaksji według wynalazku.

Podłoże do epitaksji, zwłaszcza do azotkowych warstw półprzewodnikowych, według wynalazku cechuje się tym, że jest wykrytalizowane na powierzchni kryształu zarodkowego jako warstwa objętościowego monokrystalicznego azotku zawierającego gal

oraz ewentualnie jeden lub więcej innych pierwiastków Grupy XIII (IUPAC 1989), o polu powierzchni większym niż  $2 \text{ cm}^2$  i powierzchniowej gęstości dyslokacji mniejszej niż  $10^6/\text{cm}^2$ , zawierająca pierwiastki Grupy I (IUPAC 1989), tj. metale alkaliczne, w ilości większej niż około 0,1 ppm.

Podłoże według wynalazku zawiera pierwiastki Grupy XVII (IUPAC 1989), tj. chlorowce, w ilości nie większej niż około 0,1 ppm.

Podłoże według wynalazku ma objętość większą niż  $0,05 \text{ cm}^3$ .

Podłoże według wynalazku cechuje się tym, że szerokość połówkowa refleksu rentgenowskiego od płaszczyzny (0002) jest niższa niż 600 arcsec.

Podłoże według wynalazku ma postać  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x-y}\text{In}_y\text{N}$ , gdzie  $0 \leq x < 1$ ,  $0 \leq y < 1$  oraz  $0 \leq x+y < 1$ , a korzystnie,  $0 \leq x < 0,5$ ,  $0 \leq y < 0,5$  oraz  $0 \leq x+y < 0,5$ .

Podłoże według wynalazku zawiera również pierwiastki takie jak Ti, Fe, Co, Cr, oraz Ni.

Podłoże według wynalazku zawiera dodatkowo domieszki typu donorowego i/lub akceptorowego i/lub magnetycznego, o koncentracjach od  $10^{17}/\text{cm}^3$  do  $10^{21}/\text{cm}^3$ .

Podłoże według wynalazku jest wykrystalizowane na kryształach zarodkowym posiadającym przynajmniej krystaliczną warstwę azotku zawierającego gal i/lub inne pierwiastki Grupy XIII (IUPAC 1989), o powierzchniowej gęstości dyslokacji niższej niż  $10^6/\text{cm}^2$ .

W korzystnym wykonaniu, podłoże według wynalazku cechuje się tym, że powierzchniowa gęstość dyslokacji zbliżona jest do  $10^4/\text{cm}^2$  przy jednoczesnej szerokości połówkowej refleksu rentgenowskiego od płaszczyzny (0002) poniżej 60 arcsec.

Podłoże do epitaksji według wynalazku jest wytworzone metodą obejmującą rozpuszczanie materiału źródłowego zawierającego gal w nadkrytycznym rozpuszczalniku oraz krystalizację azotku zawierającego gal na powierzchni kryształu zarodkowego w temperaturze wyższej i/lub ciśnieniu niższym niż dla procesu rozpuszczania.

Podłoże według wynalazku cechuje się tym, że rozpuszczalnik nadkrytyczny stosowany przy jego wytwarzaniu zawiera  $\text{NH}_3$  i/lub jego pochodne oraz jony pierwiastków Grupy I (IUPAC 1989), a przynajmniej jony potasu, materiał źródłowy składa się zasadniczo z azotku zawierającego gal i/lub jego prekursorów wybranych z grupy obejmującej azydki, imidki, amido-imidki, amidki, wodorki, związki metaliczne i stopy zawierające gal, jak również metaliczny gal.

Podłoże według wynalazku cechuje się tym, że przy jego wytwarzaniu krystalizacja azotku zawierającego gal odbywa się w autoklawie, w temperaturach od 100 do 800°C i w ciśnieniach od 10 MPa do 1000 MPa, a stosunek molowy jonów metali alkalicznych do pozostałych składników w nadkrytycznym rozpuszczalniku ma wartość w zakresie od 1:200 do 1:2.

Korzystnie, podłoże według wynalazku jest uzyskane z nadkrytycznego roztworu zawierającego co najmniej  $\text{NH}_3$  lub jego pochodne, oraz jeden lub więcej związków kompleksowych, w skład których wchodzi co najmniej pierwiastki Grupy XIII (IUPAC 1989) oraz  $\text{NH}_3$  i/lub jego pochodne.

Obecny wynalazek jest zilustrowany na rysunku, na którym Fig. 1 przedstawia wykres zależności rozpuszczalności GaN w nadkrytycznym amoniaku zawierającym amidek potasu ( $\text{KNH}_2:\text{NH}_3=0,07$  molowo) od ciśnienia dla  $T=400^\circ\text{C}$  i  $T=500^\circ\text{C}$ , Fig. 2 przedstawia widok pod mikroskopem fluorescencyjnym przełomu podłoża do epitaksji według wynalazku, Fig. 3a przedstawia profile SIMS (*Secondary Ion Mass Spectroscopy*) dla próbki podłoża według wynalazku o dużej zawartości metali Grupy I (IUPAC 1998), Fig. 3b przedstawia porównawcze profile SIMS dla próbki azotku galu otrzymanego metodą HVPE o bardzo niskiej zawartości metali Grupy I (IUPAC 1998), Fig. 4 przedstawia wykres refleksu rentgenowskiego od płaszczyzny (0002) podłoża według wynalazku, Fig. 5 przedstawia wykres zmiany w czasie temperatury w autoklawie przy  $p = \text{const}$  dla Przykładu I, Fig. 6 przedstawia wykres zmiany w czasie ciśnienia w autoklawie przy  $T = \text{const}$  dla Przykładu II, Fig. 7 przedstawia wykres zmiany w czasie temperatury w autoklawie dla Przykładu III, Fig. 8 przedstawia wykres zmiany w czasie temperatury w autoklawie dla opisu Przykładu IV, Fig. 9 przedstawia wykres zmiany w czasie temperatury w autoklawie dla opisu Przykładu V, Fig. 10 przedstawia wykres zmiany w czasie temperatury w autoklawie dla opisu Przykładu VI, Fig. 11 przedstawia wykres zmiany w czasie temperatury w autoklawie dla Przykładu VII. Dodatkowo, Fig. 12 przedstawia schemat urządzenia optoelektronicznego – półprzewodnikowego lasera paskowego (*ridge-type laser diode*), wytworzonego przy użyciu podłoża do epitaksji według wynalazku.

GaN wykazuje dobrą rozpuszczalność w nadkrytycznym  $\text{NH}_3$ , o ile wprowadzi się do niego metale alkaliczne lub ich związki, takie jak  $\text{KNH}_2$ . Wykres z Fig. 1 przedstawia rozpuszczalność GaN w nadkrytycznym rozpuszczalniku w funkcji ciśnienia dla temperatur 400 i 500°C, przy czym rozpuszczalność jest zdefiniowana poprzez procent

molowy:  $S_m \equiv [\text{GaN}^{\text{roztwór}} : (\text{KNH}_2 + \text{NH}_3)] \times 100\%$ . W zaprezentowanym przypadku rozpuszczalnikiem jest roztwór  $\text{KNH}_2$  w nadkrytycznym amoniaku o stosunku molowym  $x \equiv \text{KNH}_2 : \text{NH}_3$  równym 0,07. Z wykresu wynika, że rozpuszczalność jest rosnącą funkcją ciśnienia oraz malejącą funkcją temperatury. Na podstawie stwierdzonych zależności możliwa jest optymalizacja parametrów warstwy objętościowego monokrystalicznego azotku zawierającego gal otrzymywanej na drodze jego rozpuszczania w warunkach wyższej rozpuszczalności oraz krystalizacji w warunkach niższej rozpuszczalności. W szczególności, ujemny współczynnik temperaturowy oznacza, że w obecności gradientu temperatury transport chemiczny azotku zawierającego gal wystąpi ze strefy rozpuszczania o niższej temperaturze do strefy krystalizacji o wyższej temperaturze. Okazało się, że również inne związki galu, a nawet gal metaliczny, mogą być źródłem amonowych kompleksów galowych. Na przykład, do rozpuszczalnika o podanym wyżej składzie można wprowadzić kompleksy galowe wychodząc z najprostszego substratu, jakim jest metaliczny gal. Poprzez odpowiednią zmianę warunków (np. podwyższenie temperatury), otrzymuje się roztwór przesycony względem azotku zawierającego gal i uzyskuje krystalizację na zarodkach. Sposób ten umożliwia wzrost objętościowego, monokrystalicznego azotku zawierającego gal na zarodku i prowadzi w szczególności do wytworzenia stechiometrycznego azotku galu, otrzymywanego w postaci monokrystalicznej objętościowej warstwy na kryształach zarodkowych z azotku galu. Na załączonym rysunku Fig. 2 przedstawia przekrój przez jedną z wytworzonych próbek podłoża według wynalazku. W próbce tej kryształ zarodkowy wytworzony był metodą HVPE i miał grubość około 100  $\mu\text{m}$ , a wykrystalizowane na jego obu stronach monokrystaliczne warstwy azotku galu miały łączną grubość około 250  $\mu\text{m}$ . Rozjaśnienie środkowej warstwy kryształu zarodkowego jest przejawem tzw. żółtej luminescencji, charakterystycznej dla GaN i spowodowanej prawdopodobnie procesami radiacyjnymi z udziałem rodzimych defektów, takich jak luki azotowe. Warstwy podłożowe GaN według wynalazku nie przejawiają żółtej luminescencji, co umożliwia ich łatwe odróżnienie pod mikroskopem fluorescencyjnym. Brak tej luminescencji może być spowodowany niską koncentracją defektów rodzimych w podłożu według wynalazku lub też może wynikać z obecności dużej ilości centrów nieradiacyjnych. Ta druga przyczyna jest prawdopodobna ze względu na zanieczyszczenie materiału ~~metalami przejściowymi~~, takimi jak Ni, Co, Cr, Ti, pochodzącymi ze środowiska reakcji.



Ze względu na fakt, że podłoże jest otrzymywane w nadkrytycznym roztworze zawierającym jony metali alkalicznych, to również i ono zawiera metale alkaliczne w ilości około 0,1 ppm lub wyższej niż 0,1 ppm. Monokrystaliczna warstwa objętościowa podłoża według wynalazku może zawierać ponad 1,0 ppm, a nawet ponad 10 ppm metali alkalicznych. Ustalono, że jeszcze przy zawartości metali alkalicznych na poziomie 500 ppm eksploatacyjne parametry podłoża według wynalazku są zadowalające. Profile SIMS dla próbki takiego podłoża przedstawia Fig. 3a. W szczególności, dla potasu w badanej próbce uzyskano ok.  $10^6$  zliczeń/s, co wskazuje na zawartość potasu rzędu około 500 ppm. Zauważmy ponadto, że niektóre metale przejściowe (Fe, Cr, Ni, Co, Ti), obecne w środowisku reakcji, dają mierzalny sygnał, przynajmniej w warstwie przypowierzchniowej. Dla porównania, przedstawione na rysunku Fig. 3b analogiczne profile dla kryształu zarodkowego GaN wytworzonego metodą HVPE wskazują na obecność potasu na poziomie jedynie około 1 ppm. Z kolei profile metali przejściowych są na poziomie szumów, co świadczy o bardzo małej zawartości tych pierwiastków w kryształach zarodkowym HVPE.

Ze względu na chęć utrzymania czysto zasadowego charakteru nadkrytycznego roztworu, przede wszystkim w celu uniknięcia korozji aparatury, do rozpuszczalnika celowo nie wprowadza się związków pierwiastków Grupy XVII (IUPAC 1989), tj. chlorowców. Ślady zanieczyszczeń halogenkowych mogą dostać się do układu wyłącznie w postaci ewentualnych śladowych zanieczyszczeń materiałów wyjściowych, zwłaszcza metali alkalicznych. Z tego względu zawartość pierwiastków grupy XVII (IUPAC 1989) w objętościowej warstwie monokrystalicznego azotku zawierającego gal podłoża do epitaksji według wynalazku wynosi mniej niż około 0,1 ppm.

W podłożu do epitaksji według wynalazku część Ga może być zastąpiona przez Al i/lub In. Stała sieci objętościowej warstwy monokrystalicznego azotku zawierającego zasadniczo gal może być regulowana dzięki możliwości płynnej zmiany stosunku Ga do Al i/lub In. Jak wspomniano wyżej, azotek zawierający gal ma postać  $Al_xGa_{1-x-y}In_yN$ , gdzie  $0 \leq x < 1$ ,  $0 \leq y < 1$ ,  $0 \leq x+y < 1$ .

Co więcej, w podłożu według wynalazku objętościowy monokrystaliczny azotek zawierający gal może być domieszkowany domieszkami typu donorowego (np. Si, O) i/lub akceptorowego (np. Mg, Zn) i/lub magnetycznego (np. Ni, Mn, Cr) w koncentracjach od  $10^{17}$  do  $10^{21}/\text{cm}^3$ . Domieszki te w podanych koncentracjach zmieniają optyczne,

elektryczne i magnetyczne własności azotku zawierającego gal w sposób pożądaný ze względu na przewidywane zastosowania podłoża do epitaksji według wynalazku.

Jeśli chodzi o inne właściwości fizyczne podłoża według wynalazku, to posiada ono powierzchniową gęstość dyslokacji poniżej  $10^6/\text{cm}^2$ , korzystniej poniżej  $10^5/\text{cm}^2$ , zaś najkorzystniej poniżej  $10^4/\text{cm}^2$ . Ponadto, szerokość połówkowa refleksu rentgenowskiego od płaszczyzny (0002) wynosi poniżej 600 arcsec, korzystniej poniżej 300 arcsec, a najkorzystniej poniżej 60 arcsec. Najlepsze uzyskane podłoża do epitaksji według wynalazku, mające postać warstwy objętościowego monokrystalicznego azotku zawierającego gal oraz ewentualnie inne wskazane wyżej pierwiastki, może posiadać powierzchniową gęstość dyslokacji niższą od  $10^4/\text{cm}^2$  i jednocześnie szerokość połówkową refleksu rentgenowskiego od płaszczyzny (0002) poniżej 60 arcsec. Na załączonym rysunku, Fig. 4 ilustruje refleks rentgenowski od płaszczyzny (0002) uzyskany dla podłoża GaN według wynalazku. Przedstawiony refleks dyfrakcyjny został zmierzony na fragmencie próbki o wymiarach  $100\text{ }\mu\text{m} \times 100\text{ }\mu\text{m}$ . Przeciętnie, szerokości połówkowe refleksów zarejestrowanych dla takiej powierzchni próbki wynoszą około 160 arcsec.

Kryształy zarodkowe, na których wykryalizowane jest podłoża do epitaksji według wynalazku mogą być wytworzone znanymi metodami, opisanymi w literaturze. Korzystnie kryształ zarodkowy jest kryształem azotku zawierającego gal oraz ewentualnie jeden lub kilka innych metali z Grupy XIII (IUPAC 1989), a przynajmniej zawiera warstwę takiego azotku. Odpowiednie kryształy azotku zawierającego gal uzyskuje się wcześniej omówionymi znanymi sposobami. Przykładowo, kryształy azotku zawierającego gal można uzyskać w wyniku spontanicznej krystalizacji z nadkrytycznego roztworu amoniakalnego. Źródłem odpowiednich kryształów zarodkowych mogą być również metody syntezy GaN polegające na osadzaniu heteroepitaksjalnym z wykorzystaniem halogenków w fazie gazowej (HVPE). Metoda ta pozwala na otrzymywanie w sposób powtarzalny kryształów zarodkowych o dużych wymiarach - do około 5 cm średnicy. Kryształy takie wytwarza wielu producentów, m.in. NICHIA, ATMI, TDI, SUMITOMO i inni. Kryształy zarodkowe można uzyskać także metodą HNP, w której wzrost kryształów jest prowadzony w stopionym galu, przy zastosowaniu atmosfery azotu pod wysokim ciśnieniem. Ostatnio ukazała się publikacja ["Growth of bulk GaN single crystals by the pressure-controlled solution growth method" T.Inoue, Y.Seki, O.Oda, S.Kurai, Y.Yamada, T.Taguchi, J. Cryst. Growth 229, 35-40 (2001)], gdzie autorzy opisali sposób otrzymywania GaN zbliżony do HNP, w którym wzrost kryształu jest inicjowany nie przez

różnicę temperatur w obrębie tygla ze stopionym galem, ale poprzez powolne podnoszenie ciśnienia azotu przy ustalonej jednorodnej temperaturze. Tą metodą udało się uzyskać monokryształy GaN a średnicy do 10 mm. Inna jeszcze metoda wytwarzania kryształów zarodkowych polega na stapianiu mieszaniny azydku sodu, metalicznego galu i metalicznego sodu. Pod wpływem temperatury azydek sodu ulega rozkładowi z uwolnieniem atomowego azotu, który wiązany jest przez gal z wytworzeniem pożądanego azotku galu.

Poniższe przykłady bliżej ilustrują obecny wynalazek nie ograniczając jego zakresu.

#### Przykład I

Do wysokociśnieniowego autoklawu o objętości  $10,9 \text{ cm}^3$ , wykonanego na podstawie znanego projektu [H.Jacobs, D.Schmidt, *Current Topics in Materials Science*, vol.8, ed. E.Kaldis (North- Holland, Amsterdam, 1981), 381], wprowadzono dwa tygle, przy czym w jednym z nich umieszczono 0,4 g materiału źródłowego z azotku galu w formie płytek o grubości 0,1 mm, wyprodukowanych metodą HVPE, zaś w drugim umieszczono dwa razy grubszy kryształ zarodkowy o masie 0,1 g, otrzymany również metodą HVPE. Do autoklawu wprowadzono również 0,72 g metalicznego potasu o czystości 4N. Autoklaw napełniono amoniakiem w ilości 4,81 g i zamknięto. Autoklaw wprowadzono do pieca i zagrzano do temperatury  $400^\circ\text{C}$ . Ciśnienie wewnątrz autoklawu wynosiło około 200 MPa. Po 8 dniach temperaturę zwiększono do  $500^\circ\text{C}$ , zaś ciśnienie utrzymano na poziomie 200 MPa i w tych warunkach utrzymywano autoklaw przez następne 8 dni (wykres Fig. 5). W wyniku procesu nastąpiło całkowite rozpuszczenie materiału źródłowego oraz rekrytalizacja warstwy azotku galu na częściowo rozpuszczonym kryształzie zarodkowym.

#### Przykład II

Do wysokociśnieniowego autoklawu o objętości  $10,9 \text{ cm}^3$  wprowadzono dwa tygle, przy czym w jednym z nich umieszczono 0,44 g materiału źródłowego z azotku galu w formie płytek o grubości 0,1 mm, otrzymanych metodą HVPE, zaś w drugim umieszczono dwa razy grubszy kryształ zarodkowy o masie 0,1 g, otrzymany również metodą HVPE. Do autoklawu wprowadzono również 0,82 g metalicznego potasu o czystości 4N. Autoklaw napełniono amoniakiem w ilości 5,43 g i zamknięto. Autoklaw wprowadzono do pieca i zagrzano do temperatury  $500^\circ\text{C}$ . Ciśnienie wewnątrz autoklawu wynosiło około 350 MPa. Po 2 dniach ciśnienie obniżono do 200 MPa, zaś temperaturę utrzymano na

poziomie 500°C i w tych warunkach utrzymywano autoklaw przez następne 4 dni (wykres Fig. 6). W wyniku procesu nastąpiło całkowite rozpuszczenie materiału źródłowego oraz rekrytalizacja warstwy azotku galu na częściowo rozpuszczonym kryształ zarodkowym.

#### Przykład III

Do wysokociśnieniowego autoklawu o objętości 10,9 cm<sup>3</sup>, wprowadzono dwa tygle, przy czym w jednym z nich umieszczono 0,3 g materiału źródłowego w postaci metalicznego galu o czystości 6N, zaś w drugim umieszczono kryształ zarodkowy o masie 0,1 g, otrzymany metodą HVPE. Do autoklawu wprowadzono również 0,6 g metalicznego potasu o czystości 4N. Autoklaw napełniono amoniakiem w ilości 4 g i zamknięto. Autoklaw wprowadzono do pieca i zagrzano do temperatury 200°C. Po 2 dniach temperaturę podwyższono do 500°C, przy czym ciśnienie wynosiło około 200 MPa. W tych warunkach utrzymywano autoklaw przez następne 4 dni (wykres Fig. 7). W wyniku procesu nastąpiło całkowite rozpuszczenie materiału źródłowego oraz rekrytalizacja warstwy azotku galu na kryształ zarodkowym.

#### Przykład IV

W wysokociśnieniowym autoklawie o objętości 35,6 cm<sup>3</sup> w strefie rozpuszczania umieszczono jako materiał źródłowy 1g azotku galu otrzymanego metodą HVPE, zaś w strefie krystalizacji umieszczono kryształ zarodkowy w postaci azotku galu otrzymanego metodą HVPE o grubości około 100 μm oraz polu powierzchni 2,5 cm<sup>2</sup>. Do autoklawu wprowadzono również 1,2 g metalicznego Ga o czystości 6N oraz 2,2 g, metalicznego potasu o czystości 4N. Następnie autoklaw napełniono amoniakiem (5N) w ilości 15,9 g, zamknięto, wprowadzono do zestawu pieców i zagrzano do temperatury 200 °C. Po upływie 3 dni, po których nastąpiło całkowite przeprowadzenie metalicznego galu do roztworu w postaci kompleksów galowych, temperaturę podniesiono do 450 °C, przy której ciśnienie wewnątrz autoklawu wyniosło około 230 MPa. Po upływie jednego dnia temperaturę strefy krystalizacji zwiększono do 500 °C, zaś temperaturę strefy rozpuszczania obniżono do 370 °C i w tych warunkach utrzymywano autoklaw przez następne 20 dni (wykres Fig. 8). W wyniku procesu nastąpiło częściowe rozpuszczenie materiału źródłowego w strefie rozpuszczania oraz przyrost azotku galu na kryształ zarodkowym w formie obustronnych monokrystalicznych warstw o łącznej grubości około 350 μm.

#### Przykład V

W wysokociśnieniowym autoklawie o objętości 35,6 cm<sup>3</sup> umieszczono w strefie

rozpuszczania materiał źródłowy w postaci pastylki spiekanego azotku galu o masie 3,0 g, w strefie krystalizacji umieszczono kryształ zarodkowy z azotku galu otrzymanego metodą HVPE o grubości 120  $\mu\text{m}$  i polu powierzchni 2,2  $\text{cm}^2$ , oraz wprowadzono 2,3 g metalicznego potasu o czystości 4N. Następnie autoklaw napełniono amoniakiem (5N) w ilości 15,9 g i zamknięto. Autoklaw został potem wprowadzony do zespołu pieców i zagrzany do temperatury 250  $^{\circ}\text{C}$  w celu częściowego rozpuszczenia pastylki GaN i otrzymania wstępnego nasycenia roztworu w kompleksy galowe. Po upływie 2 dni temperaturę strefy krystalizacji zwiększono do 500  $^{\circ}\text{C}$ , zaś temperaturę strefy rozpuszczania podwyższono do 420  $^{\circ}\text{C}$  i w tych warunkach utrzymywano autoklaw przez następne 20 dni (wykres Fig. 9). W wyniku procesu stwierdzono znaczne rozpuszczenie materiału źródłowego w strefie rozpuszczania oraz przyrost azotku galu na kryształach zarodkowym w strefie krystalizacji w formie obustronnych warstw o łącznej grubości około 500  $\mu\text{m}$ .

#### Przykład VI

W wysokociśnieniowym autoklawie o objętości 36  $\text{cm}^3$  w strefie rozpuszczania umieszczono 1,6 g materiału źródłowego w postaci azotku galu wyprodukowanego metodą HVPE, w strefie krystalizacji umieszczono 0,8 g kryształów zarodkowych azotku galu również uzyskanego metodą HVPE, oraz wprowadzono 3,56 g metalicznego potasu o czystości 4N. Autoklaw napełniono 14,5 g amoniaku (5N) i zamknięto. Autoklaw został potem wprowadzony do zespołu pieców i zagrzany do temperatury 425 $^{\circ}\text{C}$ . Ciśnienie wewnątrz autoklawu wynosiło około 150 MPa. Po upływie jednego dnia temperaturę strefy rozpuszczania zmniejszono do 400 $^{\circ}\text{C}$ , zaś temperaturę strefy krystalizacji zwiększono do 450 $^{\circ}\text{C}$  i w tych warunkach utrzymywano autoklaw przez następne 8 dni (wykres Fig. 10). Po procesie stwierdzono częściowe rozpuszczenie materiału źródłowego w strefie rozpuszczania oraz przyrost azotku galu na kryształach zarodkowych HVPE GaN w strefie krystalizacji.

#### Przykład VII

W wysokociśnieniowym autoklawie o objętości 36  $\text{cm}^3$  w strefie rozpuszczania umieszczono 2 g materiału źródłowego w postaci azotku galu wyprodukowanego metodą HVPE oraz wprowadzono 0,47 g metalicznego potasu o czystości 4N, w strefie krystalizacji umieszczono 0,7 g kryształów zarodkowych GaN otrzymanych również metodą HVPE. Autoklaw napełniono 16,5 g amoniaku (5N) i zamknięto. Autoklaw został potem wprowadzony do zespołu pieców i zagrzany do temperatury 500 $^{\circ}\text{C}$ . Ciśnienie

wewnątrz autoklawu wynosiło około 300 MPa. Po upływie jednego dnia temperaturę strefy rozpuszczania zmniejszono do 450°C, zaś temperaturę strefy krystalizacji zwiększono do 550°C i w tych warunkach utrzymywano autoklaw przez następne 8 dni (wykres Fig. 11). Po procesie stwierdzono częściowe rozpuszczenie materiału źródłowego w strefie rozpuszczania oraz przyrost azotku galu na zarodkach w strefie krystalizacji.

### Przykład VIII

#### Ultrafioletowy laser półprzewodnikowy na podłożu wg wynalazku

Na załączonym rysunku, Fig. 12 przedstawia przekrój przez ultrafioletowy półprzewodnikowy laser paskowy (*ridge-type laser diode*) 100, posiadający obszar czynny (*active layer*) o strukturze wielostudni kwantowej (*multi-quantum well*) typu  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  ( $0 \leq x < 0,7$ ), który został wytworzony na podłożu według wynalazku 101 z azotku zawierającego zasadniczo gal o gęstości dyslokacji poniżej  $10^6/\text{cm}^2$ , otrzymanego metodą ujawnioną w polskim zgłoszeniu wynalazku nr P-347918.

Jak pokazano na rysunku Fig. 12, na podłożu 101 znajdują się – wytworzone za pomocą metody MOCVD – warstwa buforowa (*buffer layer*) 102 o grubości 4  $\mu\text{m}$  z  $\text{Al}_{0,05}\text{Ga}_{0,95}\text{N}$ , warstwa podkontaktowa typu n (*n-type contact layer*) 103 o grubości 5  $\mu\text{m}$  z  $\text{Al}_{0,05}\text{Ga}_{0,95}\text{N}$  domieszkowanego Si, warstwa zapobiegająca pęknięciom (*crack-preventing layer*) 104 o grubości 0,15  $\mu\text{m}$  z osadzonego w temperaturze 800°C  $\text{In}_{0,06}\text{Ga}_{0,94}\text{N}$  domieszkowanego Si, warstwa okładkowa typu n (*n-type clad layer*) 105 w formie supersieci zawierającej 100 warstw o grubości 2,5 nm (25 angstromów) z  $\text{Al}_{0,05}\text{Ga}_{0,95}\text{N}$  domieszkowanego Si na poziomie  $5 \times 10^{18}$  i 100 warstw o grubości 2,5 nm z niedomieszkowanego  $\text{Al}_{0,1}\text{Ga}_{0,9}\text{N}$ , oraz falowód typu n (*n-type optical guide layer*) 106 o grubości 0,15  $\mu\text{m}$  z niedomieszkowanego  $\text{Al}_{0,15}\text{Ga}_{0,85}\text{N}$ . W zależności od charakterystyki urządzenia, wszystkie te warstwy – za wyjątkiem warstwy okładkowej typu n – mogą być pominięte.

Na półprzewodnikowych warstwach azotkowych typu n 103 do 106, wytworzony został obszar czynny 107 o strukturze wielostudni kwantowej, powstałej dzięki połączeniu warstw studniowych (*well layer*) o grubości 4,5 nm z niedomieszkowanego GaN oraz warstw barierowych (*barrier layer*) o grubości 10 nm z  $\text{Al}_{0,15}\text{Ga}_{0,85}\text{N}$ , przy czym warstwy studniowe mogą być niedomieszkowane, zaś warstwy barierowe mogą być domieszkowane domieszkami donorowymi, takimi jak Si, na poziomie  $10^{17}$  do  $10^{19}/\text{cm}^3$ . Korzystnie, najwyższa warstwa barierowa może być niedomieszkowana w celu zapobieżenia dyfuzji

Mg z następnej warstwy, którą jest warstwa ograniczająca typu p (*p-type carrier confining layer*) 108, zawierająca właśnie domieszki akceptorowe, takie jak Mg.

Na ostatniej warstwie barierowej wytworzony jest półprzewodnik azotkowy typu p, w skład którego wchodzi kolejno warstwa ograniczająca typu p 108 o grubości 10 nm z  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$  typu p domieszkowanego Mg na poziomie  $10^{19} \text{ /cm}^3$ , falowód typu p 109 o grubości 0,15  $\mu\text{m}$  z  $\text{Al}_{0.04}\text{Ga}_{0.96}\text{N}$  domieszkowanego Mg, warstwa okładkowa typu p 110 w formie supersieci (o całkowitej grubości 0,45  $\mu\text{m}$ ) składającej się z 90 warstw, każda o grubości 2,5 nm, z  $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$  typu p oraz  $\text{Al}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{N}$ , (przy czym przynajmniej jedno z nich są domieszkowane Mg) oraz warstwy podkontaktowej typu p 111 o grubości 15 nm z GaN domieszkowanego Mg na poziomie  $10^{21} \text{ /cm}^3$ . Ponownie, w zależności od charakterystyki urządzenia, wszystkie te warstwy – za wyjątkiem warstwy okładkowej typu p – mogą być pominięte.

Laser półprzewodnikowy posiada także grzbiet, wytworzony za pomocą trawienia chemicznego w taki sposób, że wytrawiony z obydwu stron falowód 109 ma co najwyżej 0,1  $\mu\text{m}$  grubości. Opisywane urządzenie posiada również metaliczny kontakt paskowy typu p (*strip-like p-electrode*) 120 z Ni/Au, kontakt paskowy typu n 121 z Ti/Al, warstwę ochronną (*protective layer*) 162 z  $\text{ZrO}_2$ , wielowarstwową izolację (*dielectric multi-layer*) 164 z  $\text{SiO}_2$  i  $\text{TiO}_2$  oraz pola kontaktowe (*pad electrode*) 122 i 123 z Ni-Ti-Au.

#### Przykład IX

Niebieski laser półprzewodnikowy na podłożu według wynalazku

Postępując jak w Przykładzie VIII, z tą jedynie różnicą, że obszar czynny jest wielostudnią kwantową z  $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$  ( $0 < y < 0,7$ ) zamiast AlGaN, oraz zastępując podłoże z GaN o powierzchniowej gęstości dyslokacji  $10^6 \text{ /cm}^2$  podłożem GaN o powierzchniowej gęstości dyslokacji  $10^4 \text{ /cm}^2$ , uzyskano niebieski laser półprzewodnikowy o podanej niżej budowie:

Warstwa podkontaktowa 111 z GaN typu p domieszkowanego Mg na poziomie  $10^{20} \text{ /cm}^3$ ,

Warstwa okładkowa typu p 110 w formie supersieci z warstw  $\text{Al}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{N}$  typu p domieszkowanego Mg oraz niedomieszkowanego  $\text{Al}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{N}$ ,

Warstwa falowodowa typu p 109 z GaN,

Warstwa ograniczająca typu p 108 z  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$  typu p domieszkowanego Mg.

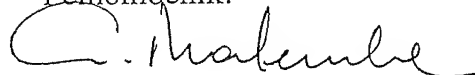
Obszar czynny 107 w formie wielostudni kwantowej o strukturze: warstwa studniowa z niedomieszkowanego  $\text{In}_{0,1}\text{Ga}_{0,9}\text{N}$  / warstwa barierowa z  $\text{In}_{0,1}\text{Ga}_{0,9}\text{N}$  domieszkowanego Si na poziomie  $10^{17}$  do  $10^{19}/\text{cm}^3$ ,  
Warstwa falowodowa typu n 106 z niedomieszkowanego GaN,  
Warstwa okładkowa typu n 105 w formie supersieci z warstw  $\text{Al}_{0,05}\text{Ga}_{0,95}\text{N}$  domieszkowanego Si oraz niedomieszkowanego  $\text{Al}_{0,05}\text{Ga}_{0,95}\text{N}$ ,  
Warstwa zapobiegająca pęknięciom 104 z  $\text{In}_{0,05}\text{Ga}_{0,95}\text{N}$  domieszkowanego Si,  
Warstwa podkontaktowa typu n 103 z  $\text{Al}_{0,05}\text{Ga}_{0,95}\text{N}$  domieszkowanego Si,  
Warstwa buforowa 102 z  $\text{Al}_{0,05}\text{Ga}_{0,95}\text{N}$ ,  
Podłoże z GaN 101 o powierzchniowej gęstości dyslokacji  $10^4/\text{cm}^2$ .

Podłoże do epitaksji według wynalazku, stanowiące warstwę objętościowego monokrystalicznego azotku zawierającego gal oraz ewentualnie inne wskazane wyżej pierwiastki, ze względu na dobrą jakość krystaliczną może być stosowane do wytwarzania optoelektronicznych urządzeń półprzewodnikowych opartych na azotkach, a w szczególności laserów półprzewodnikowych.

Zgłaszający:

1. AMMONO Sp. z o.o.
2. NICHIA CORPORATION

Pełnomocnik:



Ewa Malewska  
Rzecznik patentowy



## Zastrzeżenia patentowe

1. Podłoże do epitaksji, zwłaszcza do azotkowych warstw półprzewodnikowych, znamienne tym, że jest wykryształizowane na powierzchni kryształu zarodkowego jako warstwa objętościowego monokrystalicznego azotku zawierającego gal oraz ewentualnie jeden lub więcej innych pierwiastków Grupy XIII (IUPAC 1989), o polu powierzchni większym niż  $2 \text{ cm}^2$  i powierzchniowej gęstości dyslokacji mniejszej niż  $10^6/\text{cm}^2$ , zawierająca pierwiastki Grupy I (IUPAC 1989) w ilości większej niż około 0,1 ppm.

2. Podłoże według zastrz. 1, znamienne tym, że zawiera pierwiastki Grupy XVII (IUPAC 1989) w ilości nie większej niż około 0,1 ppm.

3. Podłoże według zastrz. 1, znamienne tym, że ma objętość większą niż  $0,05 \text{ cm}^3$ .

4. Podłoże według zastrz. 1, znamienne tym, że szerokość połówkowa refleksu rentgenowskiego od płaszczyzny (0002) jest niższa niż 600 arcsec.

5. Podłoże według zastrz. 1, znamienne tym, że ma postać  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x-y}\text{In}_y\text{N}$ , gdzie  $0 \leq x < 1$ ,  $0 \leq y < 1$  oraz  $0 \leq x+y < 1$ .

6. Podłoże według zastrz. 5, znamienne tym, że ma postać  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x-y}\text{In}_y\text{N}$ , gdzie  $0 \leq x < 0,5$ ,  $0 \leq y < 0,5$  oraz  $0 \leq x+y < 0,5$ .

7. Podłoże według zastrz. 1, znamienne tym, że zawiera również pierwiastki takie jak Ti, Fe, Co, Cr, oraz Ni.

8. Podłoże według zastrz. 1, znamienne tym, że zawiera dodatkowo domieszki typu donorowego i/lub akceptorowego i/lub magnetycznego, o koncentracjach od  $10^{17}/\text{cm}^3$  do  $10^{21}/\text{cm}^3$ .

9. Podłoże według zastrz. 1, znamienne tym, że jest wykryształizowane na kryształach zarodkowym posiadającym przynajmniej krystaliczną warstwę azotku zawierającego gal i/lub inne pierwiastki Grupy XIII (IUPAC 1989), o powierzchniowej gęstości dyslokacji niższej niż  $10^6/\text{cm}^2$ .

10. Podłoże według zastrz. 1, znamienne tym, że powierzchniowa gęstość dyslokacji zbliżona jest do  $10^4/\text{cm}^2$  przy jednoczesnej szerokości połówkowej refleksu rentgenowskiego od płaszczyzny (0002) poniżej 60 arcsec.

11. Podłoże do epitaksji według zastrz. 1, znamienne tym, że jest wytworzone metodą obejmującą rozpuszczanie materiału źródłowego zawierającego gal w nadkrytycznym rozpuszczalniku oraz krystalizację azotku zawierającego gal na powierzchni kryształu zarodkowego w temperaturze wyższej i/lub ciśnieniu niższym niż dla procesu rozpuszczania.

12. Podłoże według zastrz. 11, znamienne tym, że rozpuszczalnik nadkrytyczny stosowany przy jego wytwarzaniu zawiera  $\text{NH}_3$  i/lub jego pochodne oraz zawiera jony pierwiastków Grupy I (IUPAC 1989), a przynajmniej jony potasu, materiał źródłowy składa się zasadniczo z azotku zawierającego gal i/lub jego prekursorów wybranych z grupy obejmującej azydki, imidki, amido-imidki, amidki, wodorki, związki metaliczne i stopy zawierające gal, jak również metaliczny gal.

13. Podłoże według zastrz. 11, znamienne tym, że przy jego wytwarzaniu krystalizacja azotku zawierającego gal odbywa się w autoklawie, w temperaturach od 100 do  $800^\circ\text{C}$  i w ciśnieniach od 10 MPa do 1000 MPa, a stosunek molowy jonów pierwiastków Grupy I (IUPAC 1989) do pozostałych składników w nadkrytycznym rozpuszczalniku ma wartość w zakresie od 1:200 do 1:2.

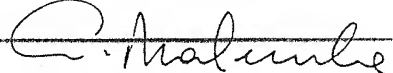
14. Podłoże według zastrz. 1 albo 11, znamienne tym, że jest uzyskane z nadkrytycznego roztworu zawierającego co najmniej  $\text{NH}_3$  lub jego pochodne, oraz jeden lub więcej związków kompleksowych, w skład których wchodzi co najmniej pierwiastki Grupy XIII (IUPAC 1989) oraz  $\text{NH}_3$  i/lub jego pochodne.

Zgłaszający:

1. AMMONO Sp. z o.o.

2. NICHIA CORPORATION

Pełnomocnik:



Ewa Malewska  
Rzecznik patentowy

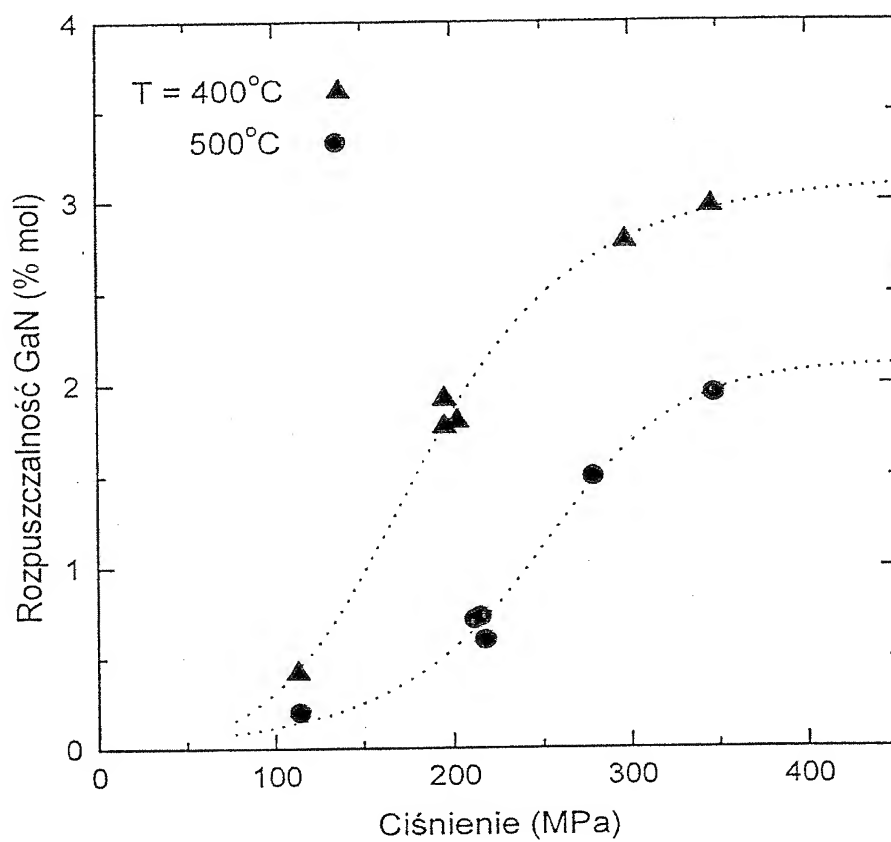


Fig. 1

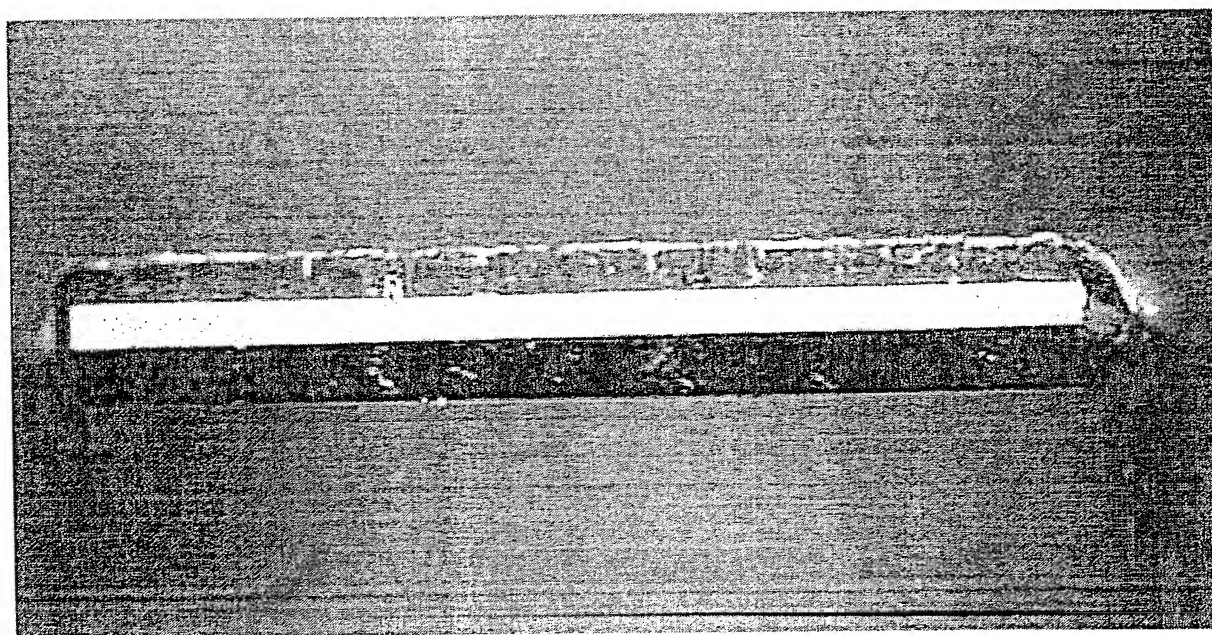


Fig. 2

C. Malenka

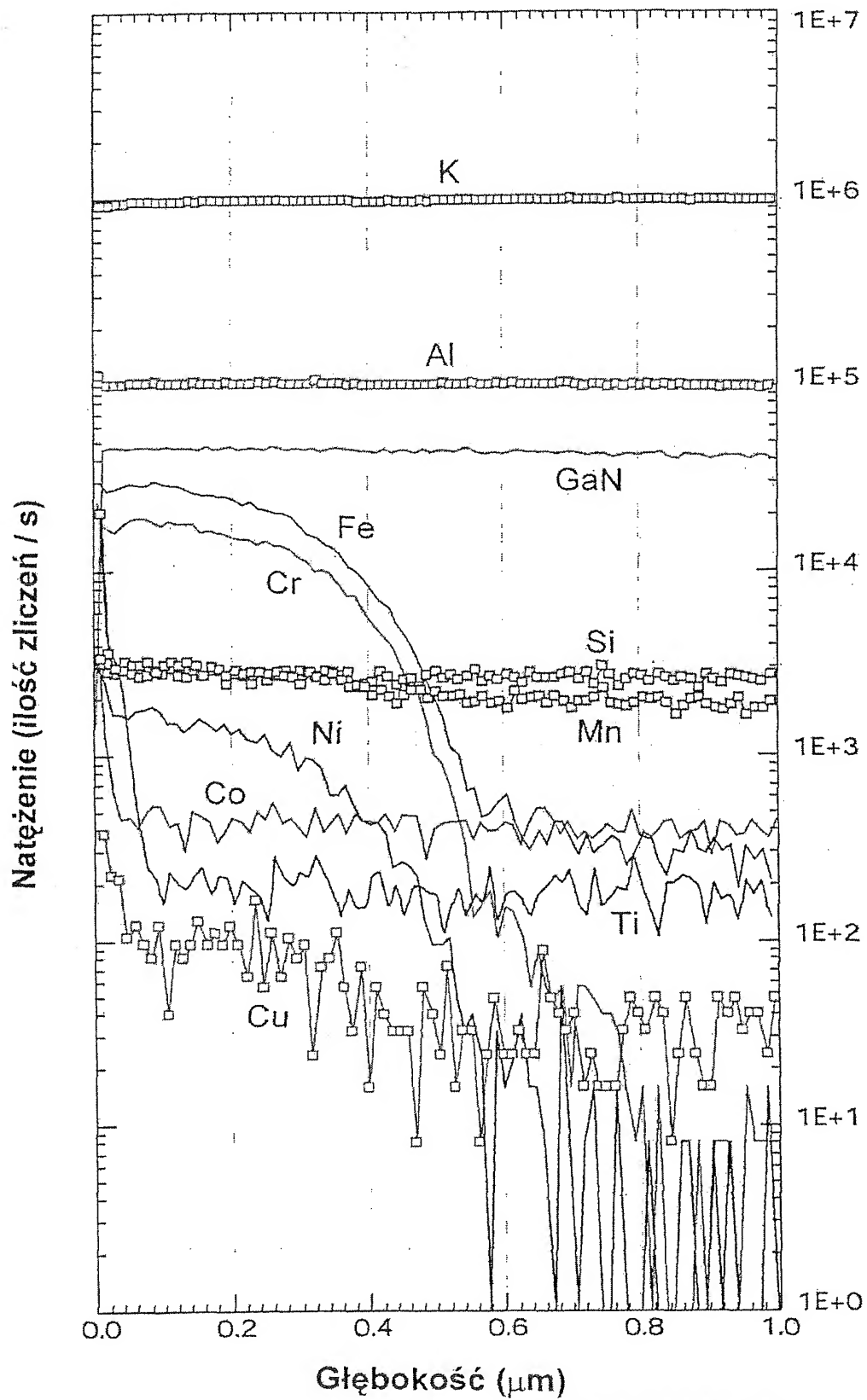


Fig. 3a

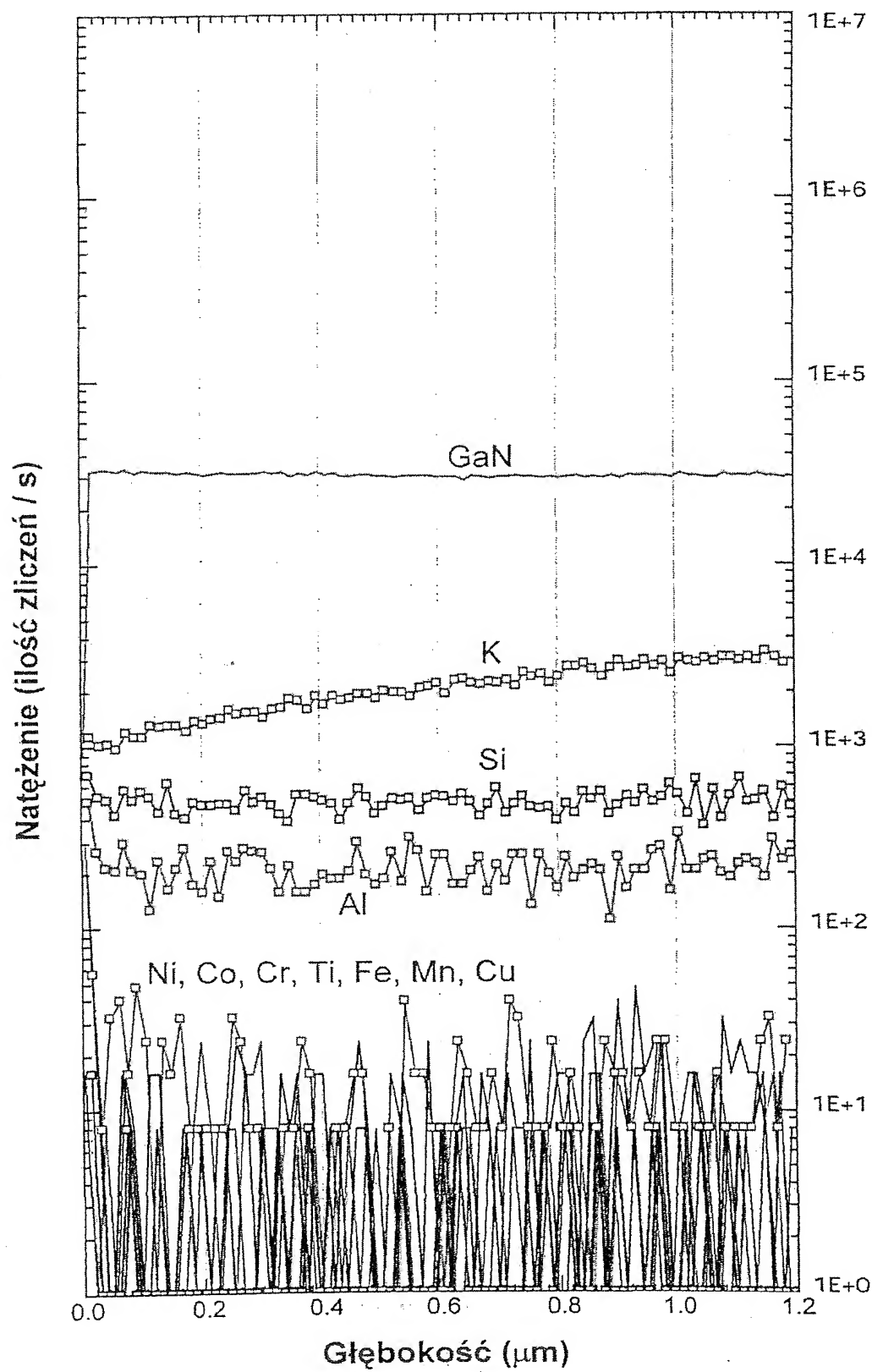


Fig. 3b

C. Malencl

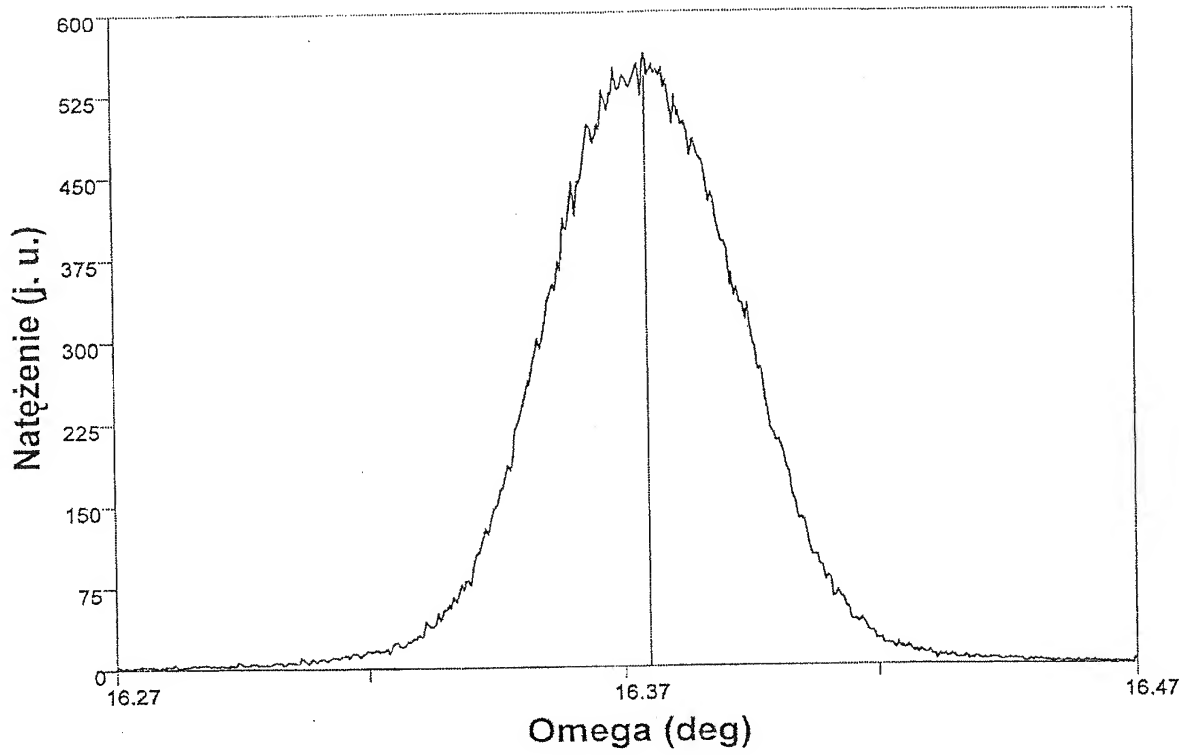


Fig. 4

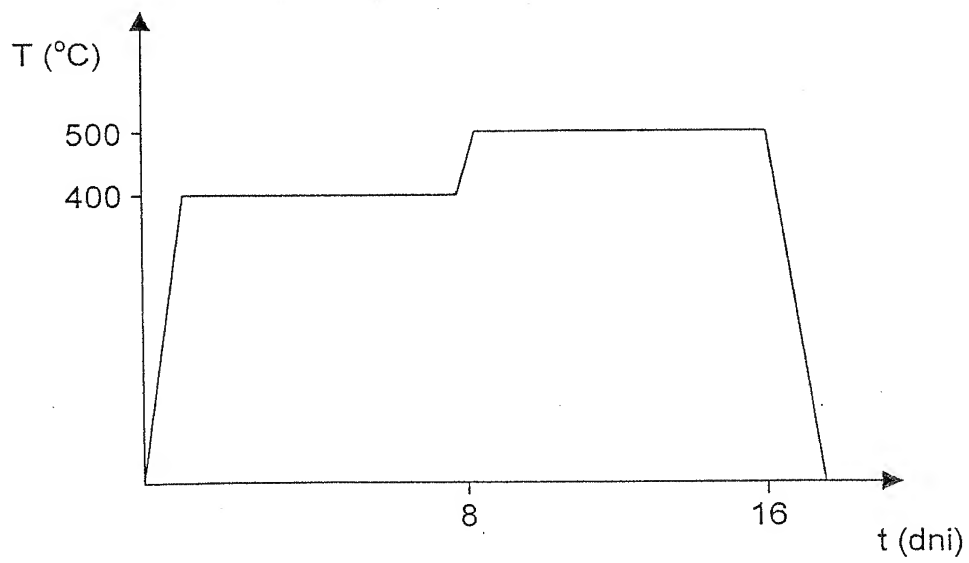


Fig. 5

*C. Malani*

p

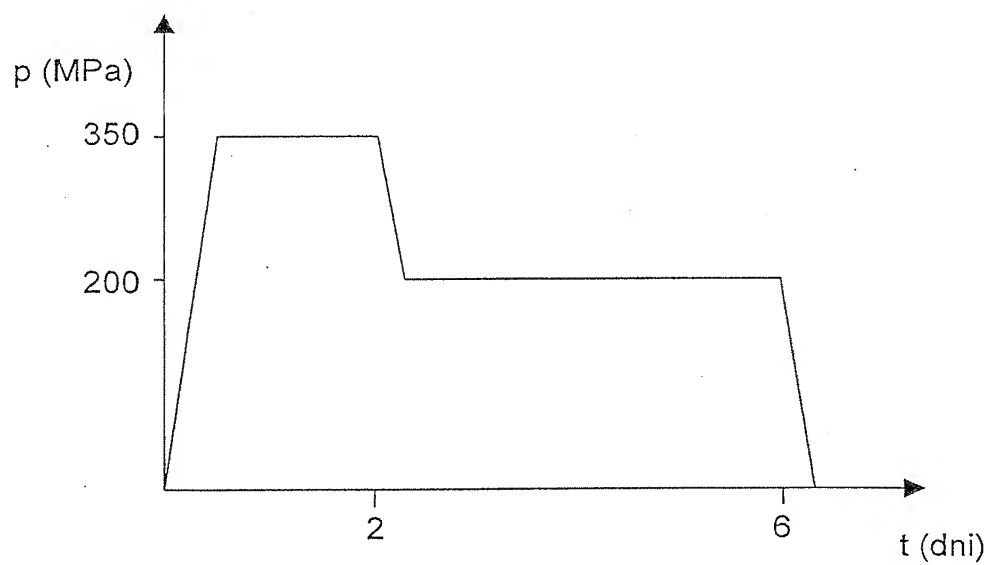


Fig. 6

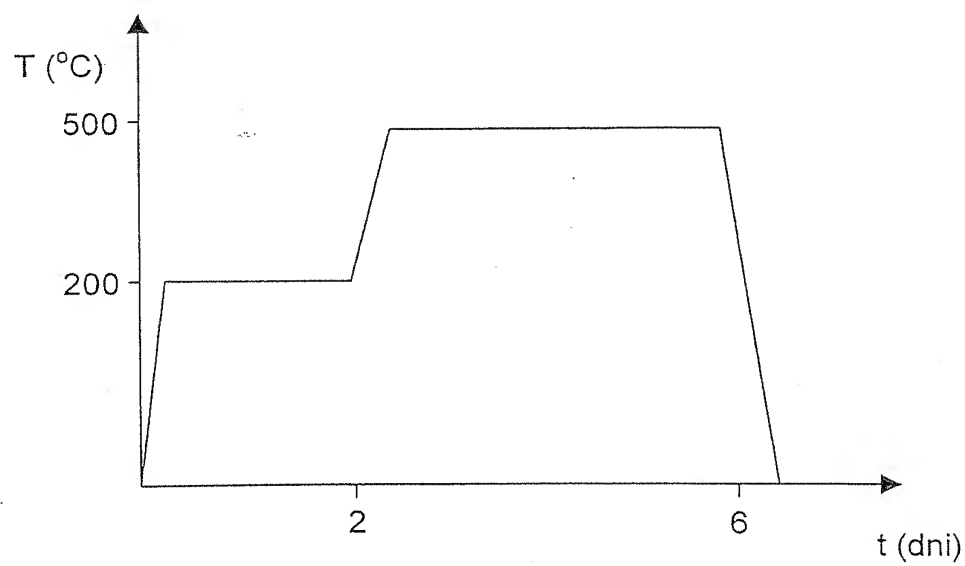


Fig. 7

C. Malen

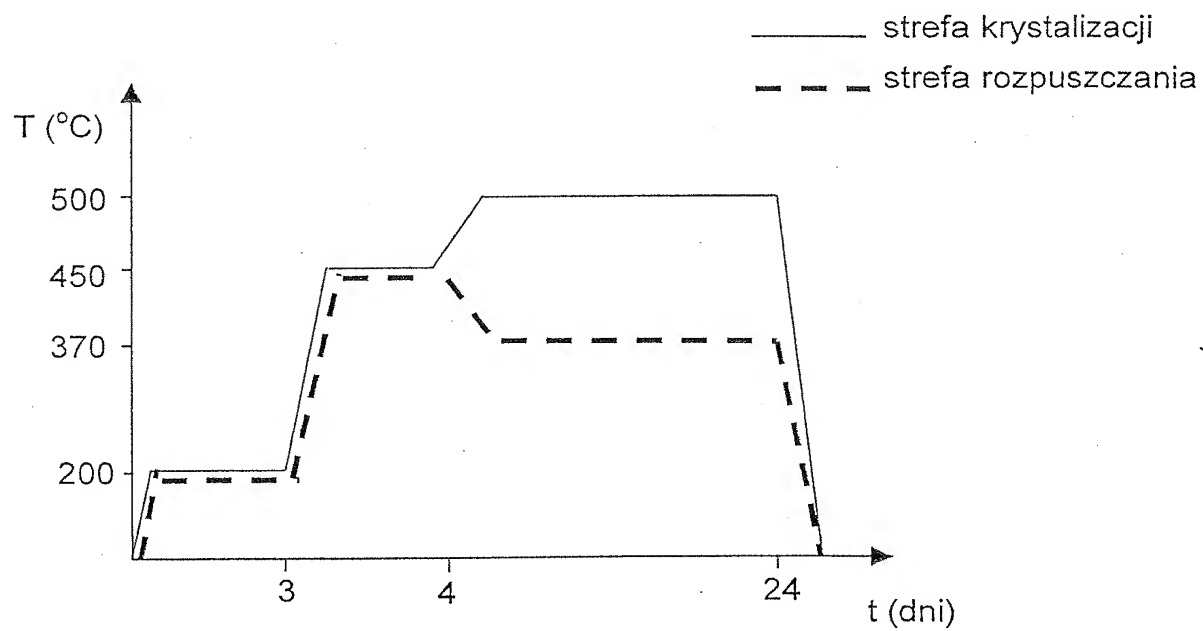


Fig. 8

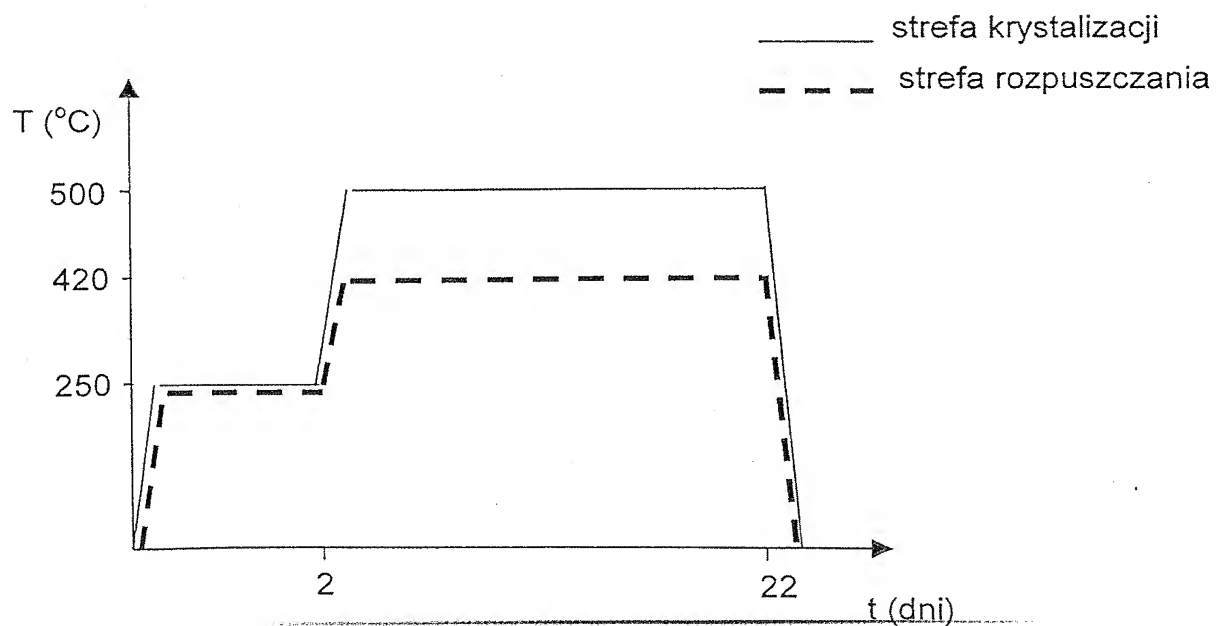


Fig. 9



21

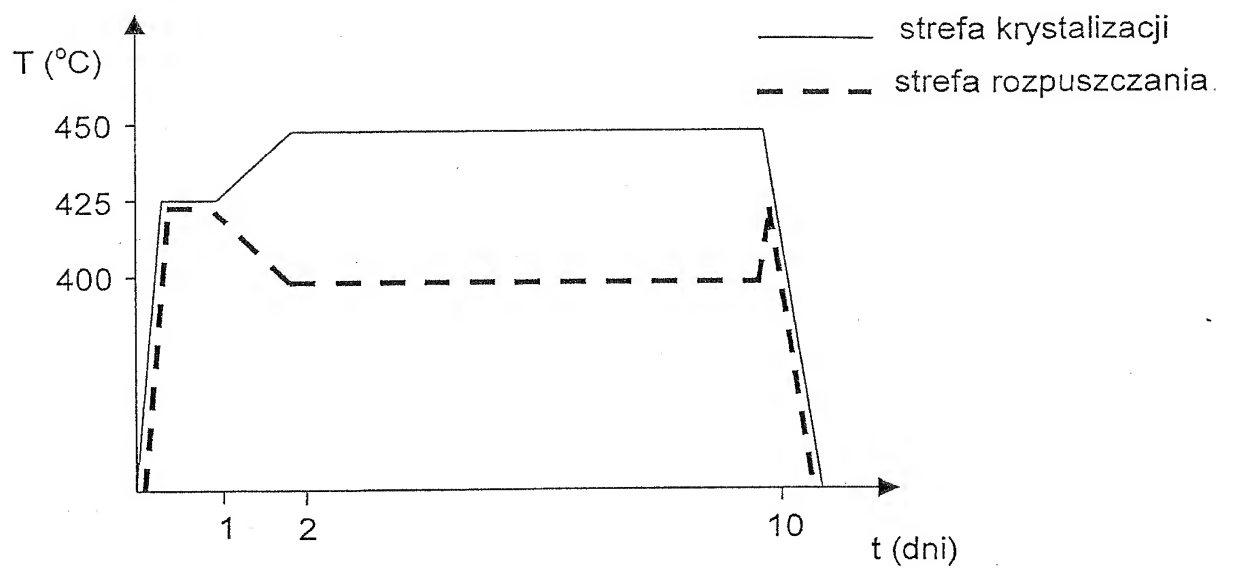


Fig. 10

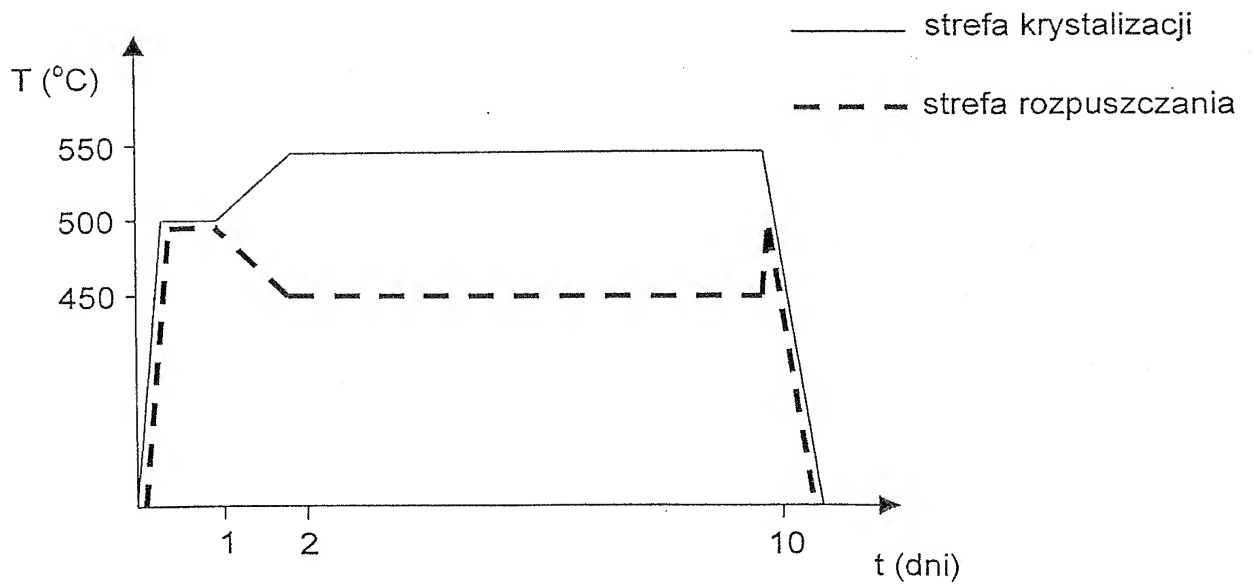


Fig. 11

C. Malent

72

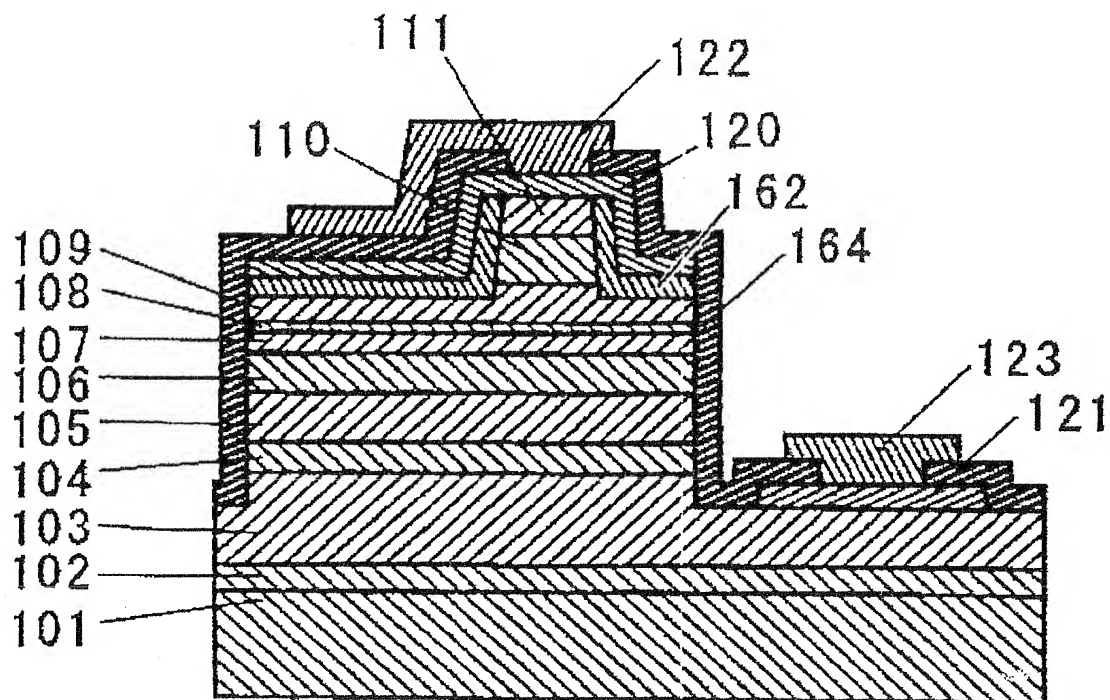


Fig. 12

C. Malen